

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Jéssica Camilla da Costa Lima

**BLENDAS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM COPOLÍMERO TRIBLOCO DE
ESTIRENO/ETILENO-BUTILENO/ESTIRENO**

CAMPINA GRANDE - PB

2016

Jéssica Camilla da Costa Lima

**BLENDAS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM COPOLÍMERO TRIBLOCO DE
ESTIRENO/ETILENO-BUTILENO/ESTIRENO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de **Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-orientador Externo: Dr. Pankaj Agrawal

Agência Financiadora: CAPES.

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- L732b Lima, Jéssica Camilla da Costa.
 Blendas de Poli(ácido lático) com copolímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno / Jéssica Camilla da Costa Lima. – Campina Grande, 2016.
 125 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
 "Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Dr. Pankaj Agrawal".
 Referências.
1. Poli(ácido lático). 2. Biopolímeros. 3. SEBS. 4. Blendas Poliméricas. 5. Recozimento. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Agrawal, Pankaj. III. Título.

CDU 678.742.2(043)

VITAE DO CANDIDATO

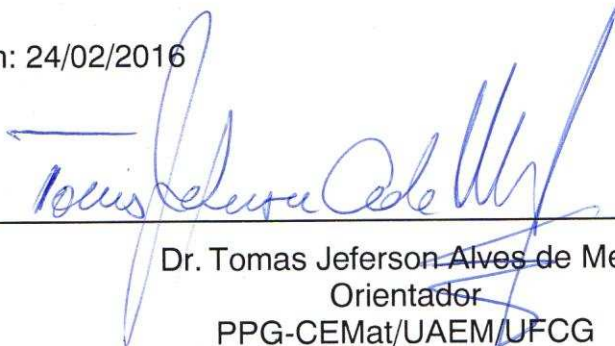
- Engenharia de Materiais pela UFCG (2014).

JÉSSICA CAMILLA DA COSTA LIMA

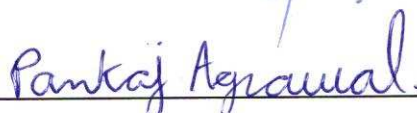
BLENDAS DE POLI (ACIDO LÁTICO) COM COPOLÍMERO TRI BLOCO DE
ESTIRENO/ETILENO – BUTILENO/ESTILENO

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Aprovado em: 24/02/2016



Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Pankaj Agrawal
Orientador Externo
UFCG



Dr. Rômulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo
UFCG



Dr.^a Taciana Regina de Gouveia Silva
Examinadora Externa
UFCG

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus e às pessoas que de alguma forma contribuíram para esta conquista.

A minha mãe Aurita e ao meu padrasto Abrahão por todo incentivo.

Ao professor Tomás Jeferson Alves de Mélo pelo apoio, dedicação, paciência e amizade. Seus valiosos ensinamentos e entusiasmo pelo trabalho nos impulsionam a aprender e a crescer como profissionais.

A Pankaj Agrawal pelo companheirismo, por toda a ajuda na realização deste trabalho e por tornar esta jornada cada dia mais prazerosa.

A Jeane, Leandro, Romério e Akidauana pelos auxílios recebidos.

A todo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os funcionários e colegas de laboratório da UAEMA pela ajuda na realização de alguns ensaios.

Aos pesquisadores Dr. Romulo Charles Nascimento Leite e Dra. Taciana Regina de Gouveia Silva pela participação na banca. Fico imensamente grata pela atenção e contribuições dadas ao meu trabalho.

À Kraton pela doação do SEBS.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Com o intuito de superar algumas limitações do poli(ácido láctico) (PLA), foi feita sua mistura com o copolímero poli(estireno/etileno-butileno/estireno) (SEBS), em diferentes concentrações e avaliadas diversas propriedades. As blendas contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do SEBS foram preparadas por extrusão seguida de injeção e caracterizadas por ensaios reológicos, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), temperatura de deflexão térmica (HDT), propriedades mecânicas e a morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas propriedades foram avaliadas antes e após tratamento térmico de recozimento. Os resultados de reometria de torque indicaram que as blendas apresentam maior estabilidade quando comparadas ao PLA puro. Em baixas frequências (reômetro oscilatório) o PLA e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento de fluido newtoniano, já as blendas contendo 15 e 20% apresentam um comportamento de fluido pseudoplástico, observa-se também a presença de dois arcos distintos para todas as blendas, indicando que as fases de PLA e SEBS são imiscíveis. Verifica-se para as blendas PLA/SEBS contendo 15 e 20% de SEBS, há uma mudança na inclinação das curvas, esta mudança indica que as mesmas passam a apresentar um comportamento de pseudo-sólido. Nos padrões de DRX das amostras submetidas ao tratamento térmico de recozimento observa-se um pico intenso e bem definido caracterizando cristalinidade considerável das amostras. As análises de DSC e DMTA indicaram que com tratamento térmico ocorreu o desaparecimento da temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA. As amostras recozidas apresentaram valores de HDT mais elevados. Observou-se um balanço de propriedades mecânicas, no qual o módulo elástico e a resistência à tração tiveram uma pequena redução para as blendas sem tratamento e aumento destas propriedades com tratamento térmico, enquanto que o alongamento, a tenacidade e resistência ao impacto tiveram aumento significativo para as amostras sem e com tratamento térmico. Os resultados de MEV indicaram que com o aumento da concentração do copolímero observa-se aumento do tamanho médio das partículas, provavelmente devido à ocorrência de coalescência. Os resultados de MEV após tratamento térmico em geral, pode-se observar um refinamento no tamanho médio das partículas

dispersas de SEBS que influenciou nas propriedades mecânicas. As blendas estudadas no presente trabalho apresentam propriedades muito atrativas, contendo pequenas quantidades do copolímero sintético. O material desenvolvido advém, em sua maior proporção, de fontes renováveis, contribuindo assim, com o meio ambiente.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico), Biopolímeros, SEBS, Blendas Poliméricas, Recozimento.

ABSTRACT

In order to overcome certain limitations of poly (lactic acid) (PLA) biopolymer, the same was modified with poly (styrene / ethylene-butylene / styrene)(SEBS) copolymer, and the effect of different content of this copolymer on the properties of the blends, before and after heat treatment, was evaluated. The blends containing 5, 10, 15 and 20 wt% of SEBS were prepared by extrusion followed by injection molding and characterized by rheological measurements, X-ray diffraction (XRD) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and heat deflection temperature (HDT). The results of torque rheometry indicated that the blends exhibited increased stability compared to pure PLA. At low frequencies (oscillation rheometer) PLA and PLA / SEBS blends containing 5 and 10% of SEBS exhibited a Newtonian fluid behavior, and the blends containing 15 and 20% SEBS showed a shear thinning behavior. It was also observed the presence two distinct arcs for all blends, indicating that the SEBS and PLA phases are immiscible. It was also observed that in the PLA / SEBS blends containing 15 and 20% SEBS, there is a change in the slope of the curves. This change indicates that they begin to present a pseudo-solid behavior. In the XRD patterns of the samples subjected to annealing heat treatment a well-defined intense peak was observed for PLA indicating its considerable crystallinity in the samples. The FTIR analysis pointed out, by the presence of characteristic bands, that the PLA presented higher crystallinity after the annealing heat treatment. The annealed samples showed higher HDT values. There was a balance of mechanical properties, wherein the elastic modulus and the tensile strength proved to be inversely proportional to the content of the copolymer, while the elongation and tenacity were directly proportional to this content. The addition of the copolymer caused a significant increase in the impact strength for samples with and without heat treatment. The SEM results showed that when the SEBS copolymer content was increased, an increase in the average particle size of SEBS dispersed phase was observed, probably due to the occurrence of coalescence. SEM results for samples after heat treatment showed a decrease in average size of dispersed particles of SEBS, which affected the mechanical properties. The blend studied in this paper presented very attractive properties, and contains small amounts of the synthetic

copolymer. The developed material comes, in its most proportion, from renewable sources, thus contributing to the environment.

Keywords: Poly(lactic acid), Biopolymers, SEBS, Polymer Blends, Annealing.

PUBLICAÇÕES

LIMA, J. C. C.; ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A. Efeito do teor do copolímero SEBS no comportamento reológico da blenda PLA/SEBS. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. (ACEITO)

LIMA, J. C. C.; ARAÚJO, J. P.; Oliveira, B. D. A.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. **Influência do copolímero tribloco SEBSgMA nas propriedades do biopolímero poli(ácido láctico)**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (13º CBPOL). Natal - RN 2015.

LIMA, J. C.C.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A. **Desenvolvimento de bioblendas de Poli(ácido láctico)/SEBS**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química (XXI COBEQ). Fortaleza – CE 2016. (ACEITO)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do poli(ácido láctico)	25
Figura 2 - Formas quirais do ácido láctico	25
Figura 3 - Estruturas moleculares para L-, meso - e D-Lactatos	25
Figura 4 - Ciclo de vida do PLA.....	27
Figura 5 - Copolímero aleatório.....	31
Figura 6 - Copolímero alternado.....	31
Figura 7 - Copolímero em bloco.	31
Figura 8 - Copolímero graftizado.....	31
Figura 9 - Representação esquemática da estrutura do SEBS	34
Figura 10 - Estrutura química do SEBS.	34
Figura 11 - Estrutura química do SEBSgMA	36
Figura 12 - Representação ilustrativa de uma mistura miscível e de uma mistura imiscível.....	38
Figura 13 - Processo utilizado para obtenção das blendas.....	49
Figura 14 - Esquema das técnicas de processamento e de caracterização utilizadas.	50
Figura 15 - Corpo de prova de impacto.....	55
Figura 16 - Curvas de variação do torque em função do tempo para blendas..	56
Figura 17 - Variação do torque em função do tempo para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS.....	58
Figura 18 - a) Variação da temperatura em função do tempo e b) Variação da energia em função do tempo para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS.	59
Figura 19 - Curvas de viscosidade em baixas e altas taxas de cisalhamento para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS.	60
Figura 20 - Curvas reológicas obtidas em regime dinâmico-oscilatório para PLA puro e para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS.	62
Figura 21 - Curvas cole cole do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, e 20% de SEBS: a) η'' vs η' ; b) G' vs G''	63

Figura 22 - Difratoogramas para o PLA puro e as blendas com (5,10,15 e 20%) de SEBS antes e após tratamento de recozimento.....	65
Figura 23 - Espectros de FTIR mostrando o efeito do tratamento térmico na cristalinidade do PLA.....	67
Figura 24 - Espectros de FTIR do SEBS antes e após tratamento térmico.....	68
Figura 25 - Espectros de FTIR do PLA puro pós Injeção, das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15, 20% em massa do copolímero SEBS e o SEBS puro sem tratamento e com tratamento.....	69
Figura 26 - Curva típica do PLA obtida por DSC.....	70
Figura 27 - Curvas DSC para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20 %.....	71
Figura 28 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) do PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa do SEBS sem e com tratamento térmico.....	75
Figura 29 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo diferentes concentrações de SEBS: (a) módulo elástico, (b) resistência à tração, (c) tenacidade, (d) alongamento e (e) resistência ao impacto sem e com tratamento térmico.	79
Figura 30 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (95/05) (a), PLA/SEBS (90/10) (b), PLA/SEBS (85/15) (c) e PLA/SEBS (80/20) (d) sem tratamento térmico.	81
Figura 31 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (95/05) (a), PLA/SEBS (90/10) (b), PLA/SEBS (85/15) (c) e PLA/SEBS (80/20) (d) sem tratamento térmico.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PLA comparadas a de alguns polímeros e biopolímeros.....	28
Tabela 2 – Estrutura química dos polímeros	47
Tabela 3 - Composições das blendas PLA/copolímero.....	48
Tabela 4 - Valores da cristalinidade a partir de DRX para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com tratamento.....	66
Tabela 5 - Principais bandas de absorção associadas a cada polímero.....	69
Tabela 6 - DSC para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS sem e com tratamento térmico.....	72
Tabela 7 - Temperatura de deflexão térmica do PLA e das blendas PLA/SEBS.....	76
Tabela 8 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo diferentes concentrações de SEBS.....	78
Tabela 9 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo diferentes concentrações de SEBS com tratamento térmico.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS– Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ATR – Modo de refletância total atenuada
BPO – Peróxido de benzoila
DCP– Peróxido de dicumila
DTA – Análise dinâmico-mecânica
DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica
DRX – Difração de raios X
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
E – Módulo de Young
EAA – Copolímero de etileno ácido acrílico
EB – Grupo etileno butileno
EBA – Copolímero de etileno-acrilato de n-butila
EBA-GMA – Terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila
E-GMA – Copolímero de etileno metacrilato de glicidila
EMAA-Zn– Ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico
EMA-GMA – Terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila
EOR – Poli(etileno-co-octeno)
ESA – Copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi
EVA – Copolímero etileno-co-acetato de vinila
FP – Copolímero poli(etileno glutárico-co-tereftalato)
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GPC – Cromatografia de permeação a gel
HDT – Temperatura de Deflexão Térmica
IF – Índice de fluidez
LA – Ácido láctico
MA – Anidrido maleico
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFA – Microscopia de força atômica
MOP – Microscopia óptica de luz polarizada

PBA – Poli acrilato de butila

PBAT – Copolímero poli(butileno adipato-co-tereftalato)

PBS – Polibutilenosucianato

PBSA – Poli(butileno succinato-co-adipato)

PCL – Policaprolactona

PCL-co-LA - Copolímero aleatório poli(ϵ -caprolactona-co-D,L-ácido lático)

PDLA – Poli(D-ácido lático)

PDLA-PEG-PDLA – Copolímero tribloco poli(D-ácido lático)/polietilenoglicol/
poli(D-ácido lático)

PDLLA – D,L – poli(ácido lático)

PE – Polietileno

PEG-b-PPG-b-PEG – Copolímero triblocopoli(etileno glicol)/poli(propileno
glicol)/poli(etileno glicol)

PEV – Polietileno verde

PEG - Poli(etileno glicol)

PEgAA – Polietileno enxertado com ácido acrílico

PEgMA – Copolímero de etileno enxertado com anidrido maleico

PES – Copolímero poli(etileno glicol)-succinato

PESL – Copolímero poli(etileno glicol)-succinato-L-lactato

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PETG – Copolímero poli(etileno tereftalato glicol)

PHA - Polihidroxialcanoato

PHB – Polihidroxibutirato

PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-valerato)

PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-valerato) enxertado com anidrido maleico

PLA – Poli(ácido lático)

PLA-g-MAH – Copolímero poli(ácido lático) enxertado com anidrido maleico

PLLA – Poli(L-ácido lático)

POE – Poli(etileno octeno)

POE-g-GMA – Copolímero poli(etileno octeno) enxertado com metacrilato de
glicidila

PP – Polipropileno

PPC – Copolímero poli(carbonato de propileno)

PPG – Poli(propileno glicol)

PPgAA – Polietileno enxertado com ácido acrílico

PPV – Polipropileno verde

PS – Poliestireno

PS-b-PMMA – Copolímero em bloco de poliestireno e poli(metil metacrilato)

PVA – Poli(álcool vinílico)

PVC – Policloreto de vinila

PVCV – Poli(cloreto de vinila) verde

RI – Resistência ao impacto

RT – Resistência à tração

S - Estireno

SAN – Copolímero estireno acrilonitrila

SBS – Borracha de estireno e butadieno

SEBS - Copolímero estireno-etileno/butileno-estireno

SEBSgMA - Copolímero estireno-etileno/butileno-estireno enxertado com anidrido maleico

SEBS-g-PLA - Copolímero de estireno/etileno-butileno/estireno enxertado com poli(ácido láctico)

SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho

SGMA – Estireno metacrilato de glicidila

SIS – Copolímero estireno-isopreno-estireno

SMA – Copolímero anidrido maleico-estireno

TG – Análise termogravimétrica

TMDSC - Calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada

TPE – Elastômeros termoplásticos

TPU – Copolímero poliéster-poliuretano termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

E – Módulo de Young

E' – Módulo de armazenamento (estado sólido)

E'' – Módulo de perda (estado sólido)

G_d – Grau de enxertia

G' – Módulo de armazenamento (estado líquido viscoso)

G'' – Módulo de perda (estado líquido viscoso)

η^* – Viscosidade complexa

η_+ – Viscosidade sob cisalhamento no regime transiente

η_0 – Viscosidade a taxa de cisalhamento zero

$\tan \delta$ – Fator de amortecimento

T_{cc} – Temperatura de cristalização a frio

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

ω – Frequência angular

ΔH_c – Entalpia de cristalização a frio

ΔH_m – Entalpia de fusão

ΔH_{rel} – Entalpia de relaxação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	23
2.1 Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis	23
2.2 Poli(ácido láctico) – PLA	24
2.3 Copolímeros	30
2.3.1 Copolímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno – SEBS	32
2.3.2 SEBS enxertado com anidrido maleico	36
2.4 BLENDA POLIMÉRICAS	37
2.4.1 Blendas de PLA com copolímeros	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 MATERIAIS	47
3.2 MÉTODOS	47
3.2.1 Preparação das blendas por extrusão	48
3.2.2 Moldagem por injeção	49
3.2.3 Caracterização das amostras	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Efeito da concentração do copolímero tribloco de estireno/etileno- butileno/estireno (SEBS) e Tratamento Térmico	56
4.1.1 Reometria do Torque	56
4.1.2 Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento	59
4.1.3 Propriedades reológicas em regime dinâmico-oscilatório	60
4.1.4 Difração de Raio X (DRX)	64
4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	66
4.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	70

4.1.7	Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)	72
4.1.8	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	75
4.1.9	Propriedades Mecânicas	77
4.2.0	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
5	CONCLUSÕES	83
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
7	REFERÊNCIAS	86
8	APÊNDICES	98
9	ANEXOS	120

1 INTRODUÇÃO

A preocupação em relação aos impactos ambientais causados pelos materiais poliméricos derivados de fontes fósseis, bem como a consciência da redução dos recursos petrolíferos, tem incentivado o estudo e o desenvolvimento de biopolímeros e polímeros biodegradáveis (Pluta e Piorkowska, 2015; Lin *et al.*, 2015).

Os biopolímeros podem ser biodegradáveis ou não e possuem o ciclo de vida mais curto em relação aos provenientes de fontes fósseis. Dentre os biopolímeros biodegradáveis, destaca-se o poli(ácido láctico) – PLA que é um poliéster alifático, termoplástico com estrutura química polar, pode ser semicristalino ou amorfo, biocompatível e compostável. (Auras *et al.*, 2010; Brito *et al.*, 2012; Zanela *et al.*, 2015; Cumkur *et al.*, 2015). O PLA apresenta boa processabilidade, rigidez, transparência quando amorfo, biocompatibilidade e baixo preço quando comparado com outros biopolímeros. Algumas de suas propriedades são comparáveis às de alguns polímeros utilizados em larga escala pela indústria plástica, como o poliestireno (PS) e o politereftalato de etileno (PET) (Liu e Zhang, 2011; Balakrishnan *et al.*, 2012; Dil *et al.*, 2015; Wu, *et al.*, 2015). Além disso, suas propriedades térmicas são superiores a de outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polihidroxibutirato (PHB) e a poli(ε-caprolactona (PCL). Devido a essas e outras características, o PLA tem atraído bastante interesse por parte da indústria e da comunidade acadêmica e está sendo usado em quantidades crescentes, desde aplicações em embalagens flexíveis e rígidas, até áreas mais especializadas como as farmacêuticas e biomédicas (Feng *et al.*, 2013; Speranza *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2014).

Entretanto, o PLA apresenta algumas características, como baixa tenacidade à ruptura, elevada rigidez, baixa taxa de cristalização e de deflexão térmica (HDT), sensibilidade à umidade e a degradação em altas temperaturas, que limitam suas aplicações e comprometem seu processamento e propriedades físicas, com isso estas propriedades necessitam ser melhoradas para que suas aplicações possam ser expandidas (Lasprilla *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2014; Speranza *et al.*, 2014). Por esse motivo, tentativas

de modificar o PLA têm sido realizadas para atender as expectativas do mercado em diferentes aplicações. Um dos principais métodos para esta modificação é pela mistura do PLA com outros polímeros e/ou copolímeros, formando as blends poliméricas.

A utilização de copolímeros como modificadores de impacto tem sido uma interessante opção encontrada por pesquisadores no meio acadêmico e industrial para a modificação do PLA. Diversos copolímeros comerciais ou sintetizados vêm sendo utilizados para modificar o PLA. Dentre estes estão: o copolímero de etileno-acrilato de n-butila (EBA), o terpolímero de etileno-acrilato de n-butila-metacrilato de glicidila (EBA-GMA) (Liu *et al.*, 2010), o copolímero tribloco poli(D-ácido láctico)/polietilenoglicol/poli(D-ácido láctico) (PDLA-PEG-PDLA) (Rathi *et al.*, 2011) o etileno-co-acetato de vinila (EVA) (Ma *et al.*, 2012; Razavi *et al.*, 2016), o copolímero de etileno metacrilato de glicidila (E-GMA), copolímero de poli(etileno-co-octeno) (EOR) (Jiang *et al.*, 2012), o poli(etileno octeno) enxertado com o metacrilato de glicidila (POE-g-GMA) (Feng *et al.*, 2012), o terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) (Brito *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013), o poliéster poliuretano termoplástico (TPU) (JaŠo *et al.*, 2014; Hua *et al.*, 2016), o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Dil *et al.*, 2015), o copolímero em bloco de poli(etileno glicol)/poli(propilenoglicol)/poli(etileno glicol) (PEG-b-PPG-PEG) (Pluta e Piorkowska, 2015), a policaprolactona (PCL) (Luyt *et al.*, 2016), o copolímero de poli(hidroxibutirato-co-valerato) enxertado com anidrido maleico (PHBV-g-MA) (Zembouai *et al.*, 2016). É comum também a utilização de copolímeros que apresentam unidades repetidas do PLA associadas a unidades repetidas de outros polímeros, no intuito de favorecer a compatibilização, como o copolímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno enxertado com poli(ácido láctico) (SEBS-g-PLA) (Qi *et al.*, 2011), a poli(ϵ -caprolactona-co-D,L-ácido láctico) (PCL-co-LA) (Odent *et al.*, 2015).

Na literatura há uma escassez de trabalhos que utilizam copolímeros triblocos do tipo estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS) para modificar o PLA. Portanto, neste trabalho se propõe avaliar os efeitos da adição de diferentes teores deste copolímero, nas propriedades reológicas, mecânicas,

térmicas, termomecânicas, DRX e na morfologia das blendas com o PLA utilizado como matriz. As propriedades das blendas foram investigadas antes e após tratamento térmico de recozimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis

Os biopolímeros são polímeros os quais a matéria-prima é proveniente de fontes renováveis, tais como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, mandioca, batata, óleos de girassol, soja, entre outras (Balakrishnan *et al.*, 2012; Zanela *et al.*, 2015). A matéria-prima renovável utilizada na produção destes polímeros, por possuir um ciclo de vida mais curto, torna os biopolímeros potenciais substitutos de polímeros de fontes fósseis, cujo ciclo de vida é muito longo. Outros fatores como os grandes impactos ambientais gerados pela produção dos polímeros, causados pelo processo de extração e refino do petróleo, vazamentos de óleo em ambientes marítimos, a escassez e aumento de preço do petróleo, também estimulam esta substituição. Além disso, tais polímeros reduzem significativamente a emissão de gases causadores do efeito estufa e também o problema de esgotamento de matéria-prima (Guo *et al.*, 2012; Imre *et al.*, 2013; Pluta e Piorkowska, 2015).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam pela ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. A biodegradação de um material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de micro-organismos, os quais devem possuir enzimas adequadas para quebrar algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias no processo condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (Imre *et al.*, 2013).

Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, madeira ou também serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como ácido butírico ou ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato (PHB) e ao polihidroxivalerato (PHV), respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, quitosana e proteínas (Brito *et al.*, 2011). Outros polímeros biodegradáveis são provenientes de fontes fósseis, petróleo, ou da

mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são os poliésteres alifáticos, o polibutilenosuccinato (PBS), o poli(álcool vinílico) (PVA) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Logo, os polímeros biodegradáveis podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, e essa capacidade de se degradar em meio biológico possibilita sua aplicação na área biomédica, além de favorecer a compostagem de produtos manufaturados com estes materiais após o descarte (Ren, 2010; Imre e Pukánszky, 2013; Brito, 2014).

Desse modo, pode-se ter um biopolímero que não seja biodegradável, como polietileno verde (PE verde), polipropileno verde (PP verde) e o poli cloreto de vinila verde (PVC verde), bem como um polímero biodegradável que não é um biopolímero, a exemplo das poli(ϵ -caprolactona) (PCL), as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. Entretanto, alguns polímeros são biopolímeros mas também possuem uma excelente biodegradabilidade, que é o caso do polihidroxibutirato (PHB), do poli(ácido láctico) (PLA) e Polihidroxialcanoato (PHA) (Brito *et al.*; 2011)

Apesar de biopolímeros e polímeros biodegradáveis ainda apresentem maior custo e suas propriedades serem muitas vezes inferiores aos dos polímeros commodities tradicionais, a importância desses na produção de materiais poliméricos deve aumentar ainda mais no futuro, com a melhora na tecnologia de produção, que possibilita um maior custo-benefício e de suas misturas com outros polímeros e cargas minerais (Imre e Pukánszky, 2013).

2.2 Poli(ácido láctico) – PLA

O Ácido 2-hidroxi-propanóico, conhecido como poli(ácido láctico) – PLA é um poliéster alifático, com estrutura química polar, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biodegradável e biocompatível, sintetizado a partir do ácido láctico proveniente de fontes renováveis que contêm amido ou açúcar, como milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba, batata, dentre outros (Ren, 2010; Rasal *et al.*, 2010; Qi *et al.*, 2011; Lasprilla *et al.*, 2012; Brito, 2014). A estrutura do PLA é apresentada na Figura 1.

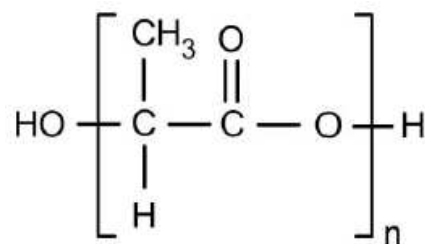


Figura 1 - Estrutura do poli(ácido láctico) (Brito, 2011).

O ciclo de vida do PLA se inicia pela obtenção da matéria-prima de fonte renovável, fornecedora de carboidrato. Então, na produção do PLA via polimerização por abertura de anel, a mais utilizada, há a fermentação de um carboidrato pela ação de micro-organismos, gerando o ácido láctico, uma molécula quiral que existe em duas formas enantioméricas, L- e D- ácido láctico, como ilustra a Figura 2. Este composto pode ser obtido biologicamente ou sintetizado quimicamente.

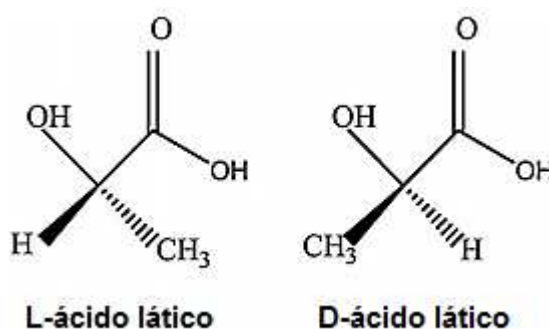


Figura 2 - Formas quirais do ácido láctico (Modificada de Rasal *et al.*, 2010).

Em seguida, o ácido láctico, através de um processo de desidratação, irá originar o lactato, um diéster cíclico, que, devido aos dois carbonos assimétricos, existe em três diferentes formas: L-lactato, meso-lactato e D-lactato, como representado na Figura 3.

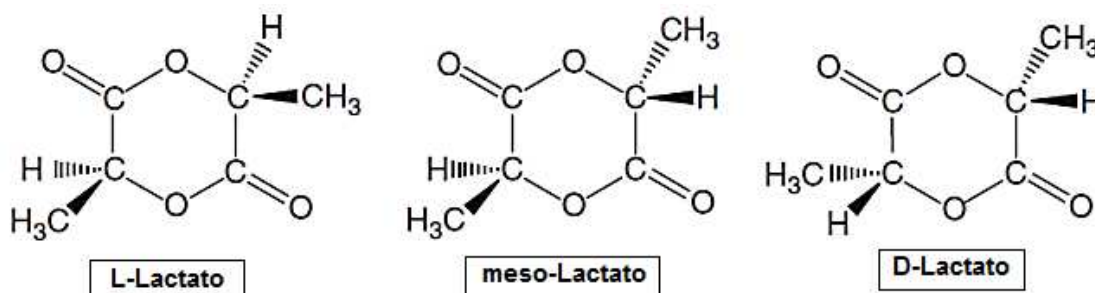


Figura 3 - Estruturas moleculares para o L-, meso - e D-Lactatos (modificado de Brito *et al.*, 2011).

Posteriormente, através da polimerização por abertura de anel do lactato, tem-se a formação do poli(ácido láctico). O PLA composto quase que exclusivamente por L- ácido láctico, pode ser chamado de L-poliácido láctico - PLLA, enquanto aquele constituído preponderantemente por D-ácido láctico denomina-se D-poliácido láctico – PDLA, já aquele com proporções intermediárias de D e L-ácido láctico é chamado de D,L-poliácido láctico - PDLLA. Cada um desses tipos de PLA possui características distintas, principalmente em relação à cristalinidade, a temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m). Assim, é possível manipular as propriedades do PLA obtido por meio do controle das proporções e das sequências de unidades de L- e D-ácido láctico (Ren, 2010; Liu e Zhang, 2011; Lasprilla *et al.*, 2012).

Independentemente do tipo de PLA produzido, se este for submetido a condições ideais de biodegradação, após o descarte ele sofrerá hidrólise, reduzindo o tamanho das cadeias. Estas cadeias serão absorvidas por micro-organismos, o que resultará na produção de CO_2 e água, realimentando o ciclo através da fotossíntese (Auras *et al.*, 2010; Ren, 2010; Liu e Zhang, 2011; Lasprilla *et al.*, 2012; Brito, 2014). O ciclo de vida do PLA encontra-se ilustrado de forma simplificada na Figura 4.

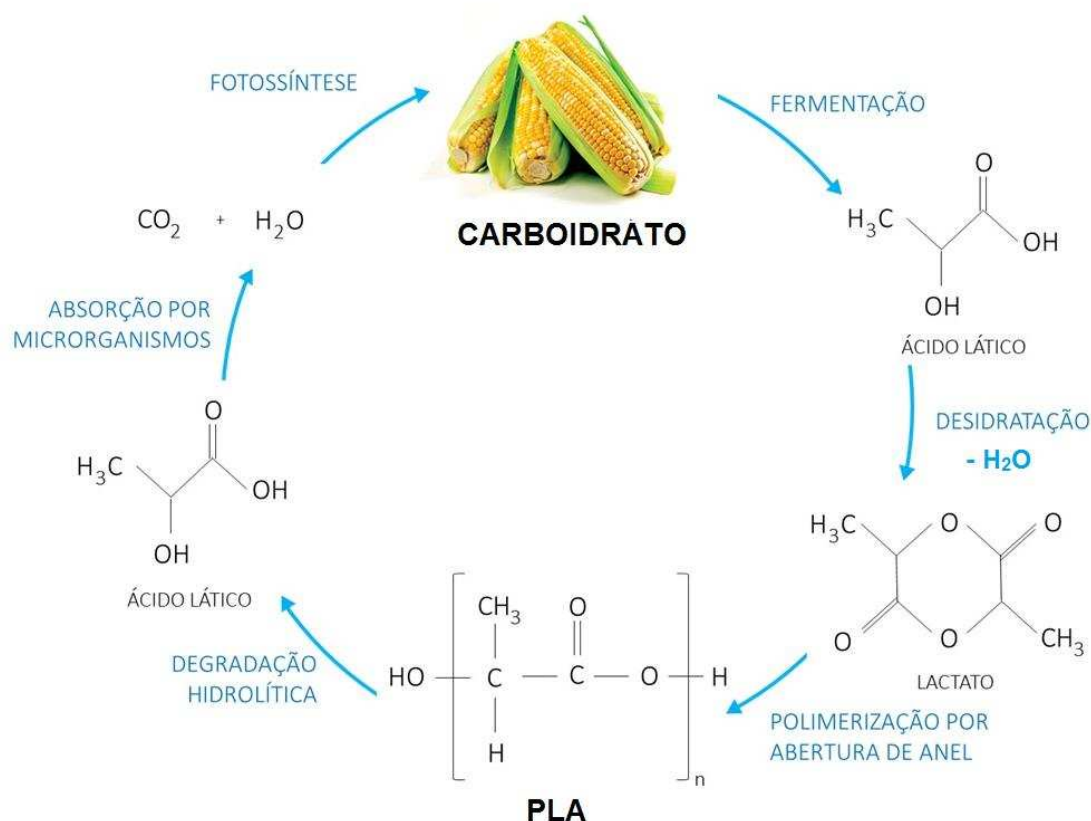


Figura 4 - Ciclo de vida do PLA (Modificada de Araújo, 2015).

O PLA apresenta algumas propriedades comparáveis as de polímeros provenientes de fontes fósseis, como: elevado módulo de elasticidade, elevada rigidez, comportamento termoplástico, boa transparência, biocompatibilidade e boa processabilidade (Liu e Zhang, 2011; Balakrishnan *et al.*, 2012). Estudos mostram que o PLA possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis com as do PET e do PS (Liu e Zhang, 2011; Cumkur *et al.*, 2015). Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a de outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutilenosuccinato (PBS), o polihidroxibutirato (PHB) e a poli (ϵ -caprolactona) (PCL). A Tabela 1 apresenta um comparativo de algumas propriedades do PLA com as de alguns polímeros e biopolímeros. Além disso, sua atual disponibilidade no mercado a um preço acessível o torna um dos maiores potenciais dentre os biopoliésteres (Bordes *et al.*, 2009). Por ser obtido de fontes agrícolas renováveis, sua produção consome quantidades consideráveis de dióxido de carbono, é reciclável e compostável, sendo uma alternativa do ponto de vista ambiental e apresenta

potencial para melhorar a economia nas propriedades agrícolas (Pereira e Morales, 2014).

Tabela 1 - Propriedades do PLA comparadas a de alguns polímeros e biopolímeros.

	PLA	PET	PS	PHB	PHBV	PCL	PBAT
Tg (°C)	55-58	75	105	0	5	-6,1	-30
Módulo (GPa)	3,4	2,8	2,9	3,5	0,9	0,2	0,05
Alongamento até a ruptura (%)	6-9	130	7	5-8	15	>500	>500
Resistência ao impacto (J/m)	13	59	27	-	-	-	-

Fonte: Liu e Zhang, (2011); Brito, (2014).

Com relação à microestrutura, o PLA apresenta polimorfismo em sua cristalização o que pode levar a diferentes picos de fusão (Bordes *et al.*, 2009). A existência de um duplo-pico de fusão também pode ser explicada com base no modelo de recristalização no estado fundido, no qual cristais pequenos e imperfeitos transformam-se sucessivamente em cristais mais estáveis. Dependendo da composição dos enantiômeros opticamente ativos L- e D,L-. O PLA pode cristalizar de duas formas, α e β . A estrutura α é mais estável e possui Tm de 185°C enquanto que a estrutura β possui Tm de 175°C. O PLA pode ser amorfo ou semicristalino dependendo da estereoquímica e da história térmica (Lim *et al.*, 2008). No que diz respeito à estereoquímica (estéreo-isomeria), o PLA pode ser atático ou isotático. O polímero atático é completamente amorfo e apresenta Tg de aproximadamente 55°C, enquanto que, o isotático apresenta Tg similar, entretanto, é tipicamente semicristalino com temperatura de fusão de aproximadamente 170°C (Anderson *et al.*, 2008; Brito, 2014).

No que se refere à degradação, o PLA é degradado na presença de água a qual provoca hidrólise das ligações ésteres (Lucas *et al.*, 2008; Rasal *et al.*, 2010). Uma das limitações no seu processamento é sua tendência de

sofrer degradação térmica, a qual está relacionada com a umidade da resina, com a temperatura de processo e com o tempo de residência no equipamento (Lim *et al.*, 2008; Nampoothiri *et al.*, 2010). A degradação do PLA depende de vários fatores, tais como, massa molar, distribuição de massa molar, cristalinidade, morfologia, estéreo-isomeria (disposição espacial das moléculas), pureza, temperatura, pH, quantidade de grupos carboxilas e hidroxilas terminais, permeabilidade a água e aditivos que atuam como catalisadores, que incluem, enzimas, bactérias ou cargas inorgânicas (Nampoothiri *et al.*, 2010; Rasal *et al.*, 2010). Desta forma, sob condições de alta temperatura e elevada umidade, o PLA irá degradar-se rapidamente e se desintegrar dentro de semanas ou meses. O principal mecanismo de degradação como foi dito é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de umidade e temperatura. Tamanho das amostras, cristalinidade e misturas (blendas, compósitos, nanocompósitos) afetarão a taxa de degradação. Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos (Brito, 2014).

O PLA pode ser biodegradado no solo ou em composto, mesmo sendo menos suscetível a degradar que outros polímeros alifáticos biodegradáveis como a PCL. Sua degradação em meio de compostagem controlada ocorre em menos de 90 dias, produzindo gás carbônico e água (Nampoothiri *et al.*, 2010). As condições adequadas à biodegradação do PLA em composto são encontradas a temperaturas acima de 50°C e elevada umidade para promover a hidrólise de suas cadeias (Bordes *et al.*, 2009). Em temperaturas baixas a taxa de degradação é muito lenta (Anderson *et al.*, 2008). O produto de sua biodegradação pode ser totalmente assimilado por micro-organismos como fungos e bactérias (Rasal *et al.*, 2010).

O PLA apresenta potencial para diversas aplicações como: fabricação de filmes orientados biaxialmente, peças injetadas, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro ou extrusão sopro, fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, descartáveis, filmes para agricultura, na área

biomédica em implantes cirúrgicos, sistemas de administração de medicamentos, fios para sutura, entre outras (Auras *et al.*, 2010; Ren, 2010).

Após o uso, os produtos confeccionados com PLA podem ser reutilizados ou reciclados mecanicamente. Eles também podem ser hidrolisados produzindo novamente o ácido láctico, o qual pode ser reintroduzido no processo de polimerização. Outra opção é devolver o PLA ao ciclo natural da biomassa, onde o mesmo é degradado produzindo gás carbônico e água. Além disso, ele pode ser queimado em plantas de incineração ou introduzido em um sistema clássico de gestão de resíduos (Balakrishnan *et al.*, 2012; Brito, 2014).

2.3 Copolímeros

Os químicos e cientistas de polímeros estão continuamente procurando por novos materiais que possam ser fácil e economicamente sintetizados e fabricados, com melhores propriedades ou com melhores combinações de propriedades que aquelas oferecidas pelos homopolímeros. Uma forma de se alcançar tal objetivo é através da copolimerização, que permite a obtenção de um grupo de materiais chamados de copolímeros. Estes são produzidos geralmente a partir de dois ou mais monômeros, cujos meros se distribuem na cadeia em certo arranjo, formando um polímero diferenciado, que pode inclusive combinar as propriedades dos homopolímeros que estes monômeros poderiam originar (Callister Jr e Rathwisch, 2012).

Logo, copolímero é um polímero que apresenta mais de um mero diferente na cadeia polimérica. São ditos comonômeros cada um dos monômeros utilizados na copolimerização. Em função do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica, podem-se dividir os copolímeros nos seguintes tipos:

Ao acaso, aleatório ou estatístico: não há uma sequência definida de disposição dos diferentes meros. Assumindo-se dois tipos de unidades repetidas, representados por círculos verdes e laranjas na Figura 5, segue representado o copolímero aleatório. São exemplos deste tipo de copolímero:

etileno-acetato de vinila (EVA), a borracha sintética de estireno butadieno (SBR) e o estireno-acrilonitrila (SAN).



Figura 5 - Copolímero aleatório.

Alternado: Os diferentes meros se dispõem de maneira alternada. Segue representado na Figura 6. Um dos poucos exemplos é o copolímero de anidrido maleico-estireno (SMA).



Figura 6 - Copolímero alternado.

Em bloco ou blocado: Há a formação de grandes sequências (blocos) de um dado mero se alternando com outras grandes sequências do outro mero. Segue representado na Figura 7. Como exemplos é possível citar a borracha de estireno e butadieno (SBS), o estireno-isopreno-estireno (SIS) e o estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS).



Figura 7 - Copolímero em bloco.

Graftizado ou enxertado: Sobre a cadeia de um homopolímero liga-se covalentemente outra cadeia. Segue representado na Figura 8. Dentre os copolímeros enxertados disponíveis comercialmente tem-se o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), polipropileno enxertado com ácido acrílico (PPgAA), o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA), o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) (Canevarolo Jr., 2010; Callister Jr e Rathwisch, 2012) e o estireno/etileno-butileno/estireno enxertado com anidrido maleico (SEBSgMA).

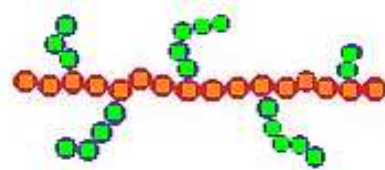


Figura 8 - Copolímero graftizado.

Nos copolímeros enxertados, a enxertia pode ser feita de duas formas: ‘*grafting to*’ ou ‘*grafting from*’. Na primeira o monômero a ser enxertado reage com a cadeia principal do polímero para formar o copolímero. Na segunda o copolímero é obtido pelo tratamento de um substrato do polímero com algum método para gerar iniciadores imobilizados, onde estes permitem que em seguida ocorra na superfície do substrato a reação do polímero com o monômero a ser enxertado (Bhattacharya *et al.*, 2009). Na forma ‘*grafting to*’, um dos principais métodos para se produzir copolímeros enxertados, principalmente no caso daqueles a base de poliolefinas, é a extrusão reativa. Neste caso a obtenção do material é feita por fusão em uma extrusora, com pouco ou até ausência de solvente, pequeno tempo de reação e relativamente baixo investimento em infraestrutura (Moad, 1999).

Com relação à nomenclatura dos copolímeros deve-se considerar a identificação dos monômeros que o constitui e a descrição do seu arranjo. Isto se dá colocando o prefixo “poli”, e em seguida citando o nome dos monômeros envolvidos, colocando entre os nomes de cada par de monômero um conectivo para denotar o tipo de arranjo pelo qual os dois monômeros estão relacionados. Desta forma, considerando dois monômeros A e B os copolímeros aleatório, alternado, em bloco e enxertado que podem ser produzidos a partir deles podem ser respectivamente denominados: poli(A-ran-B); poli(A-alt-B); poli A-block-poli B ou poli(A-b-B); poli A-graft-poli B ou poli(A-g-B). Têm-se ainda aqueles copolímeros cujo arranjo não é conhecido ou especificado, onde o conectivo utilizado é “co”. Deste modo, no caso dos monômeros exemplificados anteriormente este copolímero poderia ser denominado poli(A-co-B) (Utracki e Wilkie, 2014).

2.3.1 Copolímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno – SEBS

O SEBS é um elastômero termoplástico, copolímero tribloco, composto de estireno (S) e uma parte elastomérica de etileno-co-butileno (EB) (Kurusu e Demarquette, 2015), onde os blocos de estireno formam domínios, agindo como pontos de reticulação física para o elastômero. Acima da T_g do

termoplástico, os blocos de estireno ganham mobilidade e são capazes de se reorganizar, tornando o polímero processável (Tiggemann, 2012).

Logo, este copolímero é formado por uma fase flexível (fase contínua) de blocos etileno e butileno (EB) e por outra fase rígida (fase descontínua) de estireno (Carvalho, 2012).

O copolímero SEBS é predominantemente amorfo obtido pela hidrogenação do SBS. O SBS é fabricado por polimerização aniônica do butadieno, que mantém os grupos finais da cadeia polimérica ativos, permitindo a polimerização sequencial do estireno. Este tipo de polimerização também é conhecido como “polimerização viva”. Dessa maneira, o comprimento e a composição de cada bloco podem ser controlados. Na fabricação do SEBS, dependendo da estrutura das unidades derivadas do butadieno encontradas no SBS, podem ser obtidas unidades de etileno substituídas ou unidades de butileno. A vantagem de se saturar o SBS é o aumento da T_g , a estabilidade frente à radiação ultravioleta e a solventes. Logo, o copolímero SEBS também pode ser obtido pela hidrogenação de outro copolímero, do tipo SIS, de estireno–butadieno – estireno (SBS) (Tiggemann, 2012; Carvalho, 2012).

A Figura 9 ilustra uma representação esquemática da estrutura do SEBS, onde é possível observar os blocos terminais de estireno unidos por segmentos de cadeias flexíveis. Os domínios rígidos têm papel reticulante, dando origem a um elastômero de cadeia reticulada similar a uma borracha vulcanizada, embora, neste caso, os domínios reticulados sejam obtidos por processos físicos e não químicos. A temperatura ambiente pode assumir o comportamento característico de uma borracha vulcanizada, mas quando aquecido os domínios rígidos amolecem fazendo a cadeia fluir. Quando este copolímero é resfriado outra vez, os domínios de estireno tornam-se rígidos novamente e suas propriedades originais são recuperadas (Carvalho, 2012).

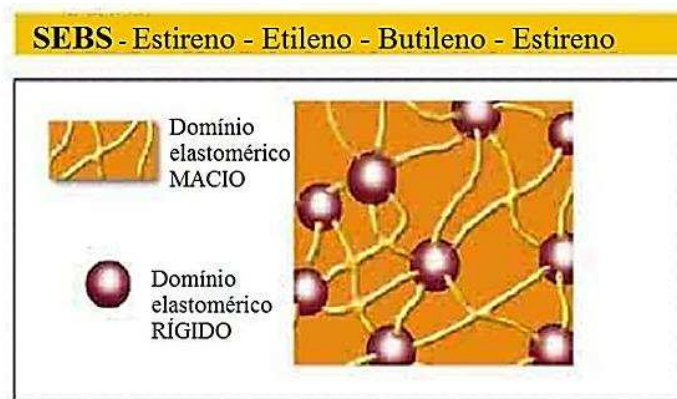


Figura 9 - Representação esquemática da estrutura do SEBS (Tiggemann, 2012).

Para que ocorra a predominância do caráter elástico da fase flexível, a proporção de estireno não deve exceder a 40% (Carvalho, 2012). A estrutura química do SEBS segue representada pela Figura 10.

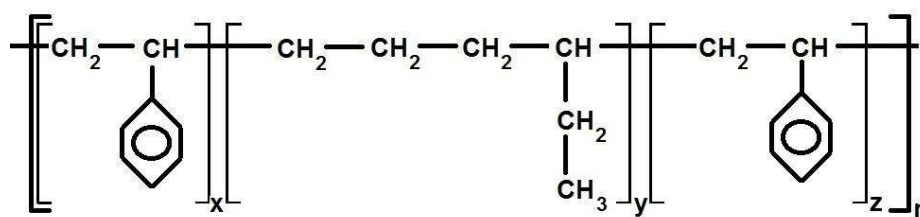


Figura 10 - Estrutura química do SEBS.

O SEBS dificilmente é utilizado na sua forma pura, pois sua capacidade de processamento é limitada e seu valor deixaria o custo dos produtos fabricados muito elevado. O produto final normalmente contém no máximo 50% do copolímero. Em baixos teores (1-20%), o SEBS atua como um modificador de impacto em polímeros apolares, como PE, PP e OS (Tiggemann, 2012).

Em blendas poliméricas, o SEBS pode atuar como compatibilizante, tornando a blenda morfologicamente mais estável (Mélo *et al.*, 2000). O SEBS também é utilizado em forma de gel (TPE-G) onde cerca de 5 a 20% de SEBS é adicionado a óleos minerais e ceras, produzindo assim um material com durezas muito baixas. A combinação do SEBS com um menor teor de poliolefina (normalmente PP ou PE) produz TPEs com melhor processabilidade e maior módulo. A adição de óleo mineral também melhora a processabilidade e torna a mistura mais macia (Tiggemann, 2012).

Os elastômeros termoplásticos (TPs) do tipo SEBS apresentam um nível satisfatório de propriedades mecânicas, apresentando boa resistência à tração, pois os domínios de estireno atuam simultaneamente como cargas reforçantes e zonas de pseudo-reticulação. Dispõem ainda de boa resistência à água e aos ácidos e bases diluídos, conservação de propriedades a baixas temperaturas (-60 °C), são muito fáceis de colorir, seu processamento é muito fácil (não necessitam pré-secagem em estufa) e possuem um bom preço. A característica termoplástica impõe limitações às temperaturas máximas de serviço, que se situam entre 60 e 65 °C para o SBS e SIS, e um pouco acima disto para os SEBS. Tem-se ainda baixa resistência ao envelhecimento acelerado ao calor, ao ozônio e a óleos e solventes de hidrocarbonetos (Carvalho, 2012).

A indústria oferece ainda diversos tipos de SEBS que apresentam uma larga escala de resistências e de durezas (variando de 34 a 96 Shore A) favorecendo variados tipos de aplicações. Pode-se ainda modificar as características destes elastômeros termoplásticos fazendo-se uso de aditivos ou agentes modificadores. O uso de modificadores permite a obtenção de SEBS comercial com melhora nas suas propriedades (Carvalho, 2012).

Este elastômero termoplástico poliestirênico oferece um vasto campo de aplicações. Algumas delas são listadas a seguir:

- No segmento dos adesivos, como adesivos em solução e os utilizados no estado fundido “hotmelts” que são utilizados como componentes para calçados.
- Modificação de asfaltos para melhorar o comportamento elástico do asfalto e contribuir para a sua resistência à deformação permanente e às trincas por fadiga. Contribui para uma melhor adesão entre agregados e asfalto, além de melhorar a resistência à oxidação.
- São utilizados em misturas a outros polímeros para melhorar a resistência ao impacto dos termoplásticos rígidos e para melhorar a compatibilidade entre os polímeros (Carvalho, 2012).
- Utilizados na fabricação de membranas (Kurusu e Demarquette, 2015; Chin *et al.*, 2015).

2.3.2 SEBS enxertado com anidrido maleico

Foi citado nos parágrafos anteriores deste trabalho, que o SEBS tem como uma das principais aplicações a de agente modificador de impacto de polímeros termoplásticos. Levando-se em consideração o escopo deste trabalho, é importante citar a sua funcionalização para utilização como agente compatibilizante. Dentre os monômeros mais empregados na funcionalização do SEBS, destaca-se o anidrido maleico (MA). A sua utilização pode ser atribuída ao fato do MA ser muito eletrofílico podendo sofrer rápidas reações com grupos terminais altamente nucleofílicos, como por exemplo, os grupos amidas terminais da Poliamida (Carvalho, 2012). A figura 11 ilustra a estrutura química do SEBS enxertado com MA.

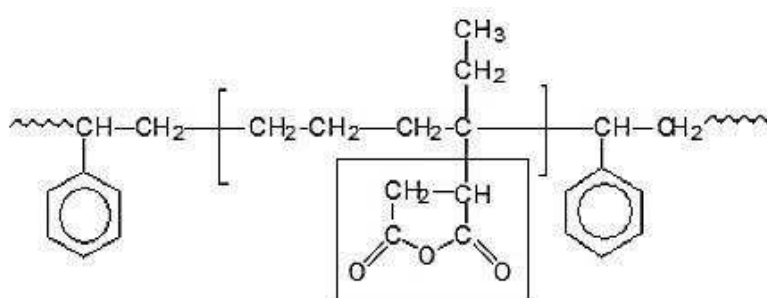


Figura 11 - Estrutura química do SEBSgMA (Pracella *et al* 2010).

Os polímeros graftizados possuem influências mais significativas na compatibilização das blendas, o aumento da funcionalidade do SEBS pode reduzir o tamanho de partícula da fase dispersa, além de promover uma distribuição de partículas mais estreita. O SEBS-g-MA quando empregado como agente compatibilizante em misturas imiscíveis pode ocorrer durante a mistura, a interação entre as fases por meio de uma reação química entre os grupos funcionais do SEBSgMA e os grupos terminais do polímero utilizado (Carvalho, 2012).

2.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Polímeros com propriedades diferenciadas podem ser obtidos por meio da síntese de novos polímeros ou por meio da modificação de polímeros existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela combinação de polímeros existentes estimularam inúmeras pesquisas na área de misturas poliméricas. As misturas ou blendas poliméricas podem ser definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros sejam eles homopolímeros e/ou copolímeros, cuja finalidade é se obter um material com propriedades superiores aos dos componentes individuais. Pode apresentar fase contínua e fase dispersa, ou co-continuidade de fases, onde a distinção entre fase dispersa e matriz não ocorre (Utracki e Wilkie, 2014).

A preparação de blendas tem a vantagem de ser um método de obtenção de novos materiais mais rápido e econômico do que a síntese de novos polímeros, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura. Algumas das razões para o desenvolvimento de blendas são, por exemplo, o desenvolvimento de materiais com melhoria de um conjunto de propriedades como: resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, propriedade de barreira, resistência à degradação, resistência a solventes, resistência à abrasão, inflamabilidade; alternativa para reciclagem, uma vez que uma fração de um polímero descartado pode ser incorporada a uma resina virgem resultando em um material com boas propriedades e baixo custo; diluição de um polímero, eventualmente mais caro, reduzindo o custo do produto final; melhoria da processabilidade, entre outras (Utracki e Wilkie, 2014).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo em sua maioria imiscíveis devido à baixa entropia de mistura. A imiscibilidade leva a uma instabilidade termodinâmica, mas, por outro lado, é capaz de preservar características individuais de cada componente no mesmo material, o que pode ser comercialmente bastante interessante. Caso a blenda apresente propriedades desejadas, geralmente superiores aos dos componentes considerados separadamente, elas são ditas compatíveis. Entretanto, se a

blenda apresenta propriedades inferiores às desejadas, ela é dita incompatível. Assim, mesmo uma blenda sendo imiscível, ela pode ser compatível, oferecendo as propriedades requeridas para uma dada aplicação. No caso da blenda imiscível e incompatível, ainda é possível modificar a interface do sistema com o uso de compatibilizantes, melhorando a interação entre os componentes, e consequentemente as propriedades (Zhang *et al.*, 2013; Utracki e Wilkie, 2014). A Figura 12 ilustra uma representação destas classificações de blenda miscível e imiscível.

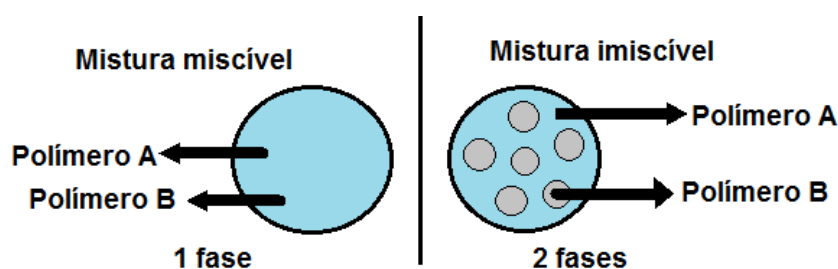


Figura 12 - Representação ilustrativa de uma mistura miscível e de uma mistura imiscível.

As blendas poliméricas vêm sendo estudadas há muito tempo com a primeira patente registrada em 1846, referente à mistura de borracha natural e gutta percha, enquanto que a primeira blenda de polímeros sintéticos, poli (cloreto de vinila)/poli (acetato de vinila) – PVC/PVA foi registrada em 1928. Desde então o número de patentes registradas cresce a uma taxa exponencial (Brito, 2014).

Com a crescente demanda por materiais com menor impacto ambiental, o estudo com blendas de polímeros provenientes de fontes renováveis e polímeros biodegradáveis tem se intensificado nos últimos anos. Devido ao uso de biopolímeros e polímeros biodegradáveis na confecção de blendas, novos termos têm surgido para diferenciá-las das blendas convencionais. O termo “bioblendas” é utilizado por alguns autores para designar blendas poliméricas nas quais, pelo menos um dos polímeros constituintes é biodegradável (Biresaw *et al.*, 2004; Mohamed *et al.*, 2010). Outros autores denominam bioblendas, misturas nas quais, pelo menos um dos polímeros constituintes é proveniente de fonte renovável (Haq *et al.*, 2008).

2.4.1 Blendas de PLA com copolímeros

Diversos estudos têm sido realizados com o intuito de modificar algumas propriedades do PLA para possibilitar sua utilização em um maior número de aplicações. Copolímeros, contendo diferentes grupos funcionais, inseridos durante ou após a síntese, que podem reagir com os grupos funcionais do PLA têm sido amplamente utilizados permitindo a obtenção de blendas com propriedades superiores às do PLA puro. A seguir serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram utilizados copolímeros para modificação das propriedades do PLA.

Oyama (2009) investigou blendas de PLA com o copolímero de poli(etileno-metacrilato de glicidila) (E-GMA) preparadas em extrusora dupla rosca. Dois tipos de PLA com diferentes massas molares foram utilizados. A velocidade de rotação das roscas da extrusora foi variada em 30 ou 200 rpm e as amostras foram moldadas por injeção. Um tratamento térmico de recozimento em estufa a 90°C por 150 minutos foi realizado para algumas amostras. O foco do trabalho foi a tenacificação do PLA. Verificou-se que o PLA com menor massa molar proporcionou a obtenção de maior tenacificação. Com relação à velocidade da rosca na extrusora, uma maior tenacificação foi alcançada para maiores velocidades devido à redução no tamanho dos domínios da fase dispersa. O tratamento térmico de recozimento das amostras promoveu aumento da resistência ao impacto, porém o alongamento até a ruptura foi reduzido.

Hashima *et al.* (2010) estudaram blendas de PLA, com o copolímero poli(estireno/etileno-butileno/estireno) (SEBS). As blendas foram preparadas por extrusão e as amostras moldadas por injeção. Foi realizada a caracterização por ensaios mecânicos de resistência a tração e impacto. Os resultados foram avaliados antes e após tratamento térmico de recozimento, onde as amostras foram submetidas a uma temperatura de 80°C por 48 horas em um forno do tipo geer. Os resultados indicaram que ao adicionar SEBS, tanto o alongamento na ruptura como a resistência ao impacto foram melhorados. No entanto, com tratamento térmico, essas propriedades são prejudicadas.

Liu *et al.* (2010) desenvolveram blendas de PLA com o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) e o ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn). As blendas foram preparadas por extrusão em duas temperaturas distintas, 185 e 240°C, sendo em seguida moldadas por injeção. As propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos, DSC, microscopia óptica de luz polarizada (MOP), MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), reometria de torque e FTIR. Os melhores resultados de resistência ao impacto foram obtidos para as blendas processadas a 240°C, chegando a 860 J/m. Por DSC e MOP se verificou que o aumento da temperatura pouco influenciou na cristalinidade e morfologia de cristalização das blendas. A análise morfológica mostrou que as blendas apresentaram separação de fases, tendo o PLA como matriz e uma subestrutura tipo 'salame' onde domínios de EMAA-Zn encontram-se dentro dos domínios da fase dispersa EBA-GMA. A reatividade entre os grupos funcionais dos polímeros foi evidenciada pela reometria de torque e por FTIR.

Qi, *et al.* (2011) Os autores estudaram o efeito da enxertia do SEBS no poli(ácido láctico) e as propriedades da blenda de PLA com o copolímero tribloco formado de poli(estireno/estileno-butileno/estireno) enxertado com poli(ácido láctico) (SEBS-g-PLA). A blenda PLA/SEBS-g-PLA foi preparada em um misturador interno. Amostras para ensaios de resistência a tração e impacto foram moldadas. Verificou-se que o SEBS-g-PLA pode ser utilizado como um modificador para melhorar a resistência ao impacto e alongamento na ruptura do PLA.

Brito *et al.* (2012) investigaram a influência do terpolímero EMA-GMA no processamento e nas propriedades mecânicas e morfológicas do PLA, utilizando três concentrações do terpolímero. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca e as amostras foram moldadas por injeção. A caracterização das blendas foi feita por ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, reometria de torque e FTIR. As blendas apresentaram uma maior estabilidade durante o processamento em relação ao PLA puro. Foi evidenciado por FTIR que o anel epóxi do EMA-GMA e os grupos terminais carboxila e/ou hidroxila do PLA reagiram. Além disso, com o aumento da

concentração do terpolímero houve uma redução no módulo de elasticidade e um aumento da resistência ao impacto até três vezes em relação ao PLA puro.

Jiang *et al.* (2012) estudaram blendas de PLA com os copolímeros SEBS enxertado com anidrido maleico (SEBSgMA) e borracha de poli (etileno-co-octeno) - EOR. As blendas de PLA/copolímeros foram preparadas por extrusão e seguida por injeção. A caracterização das blendas foi feita por FTIR, DSC, DRX e resistência ao impacto. Foi evidenciado por FTIR que ocorreu reação química entre o PLA e o SEBSgMA, a vibração do anel benzeno não foi observada, o que pode ter ocorrido pela baixa resolução do FTIR e a quantidade de estireno e anidrido maleico ser muito baixa, já para o EOR a análise indicou que não ocorreu reação. As blendas PLA/EOR apresentaram cristalinidade levemente superior as das blendas PLA/SEBS. A blenda de PLA com SEBS foi a que apresentou maior resistência ao impacto.

Zhang, N. *et al.* (2013) utilizaram um copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi (ESA) para compatibilizar blendas de PLA com outro copolímero, o PBAT. As blendas foram preparadas por extrusão e moldadas por injeção. Os resultados mostraram que a adição do ESA foi capaz de aumentar o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') em altas frequências, reduzir o índice de fluidez e aumentar a resistência do fundido, o que foi atribuído a maior densidade de emaranhados devido a provável reação entre o ESA e o PLA.

Odent *et al.* (2013) estudaram blendas de PLA com o copolímero aleatório poli(ϵ -caprolactona-co-D,L-ácido láctico) (PCL-co-LA), utilizando diferentes frações molares do comonômero ácido láctico (LA). As blendas foram preparadas em extrusora dupla rosca e moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto, MEV, MET e microscopia de força atômica (MFA). Os resultados mostraram que a blenda com percentual de 10% em massa do copolímero PCL-co-LA com fração molar de 28% do comonômero LA apresentou um aumento na resistência ao impacto de 4,2 vezes, em relação ao PLA puro. Os autores concluíram que este resultado pode ser explicado pela presença de uma segunda população de partículas de borracha em tamanhos nanométricos regularmente dispersas dentro da matriz de PLA.

Zhang, X. *et al.* (2013) desenvolveram blendas de PLA com o terpolímero EMA-GMA na tentativa de melhorar a tenacidade e a cristalização do PLA. As blendas PLA/EMA-GMA, contendo 10, 20 e 30% de EMA-GMA foram processadas em misturador interno sendo moldadas por compressão e caracterizadas por MEV, DSC, DRX e propriedades mecânicas. Após o estudo concluiu-se que o EMA-GMA atuou aumentando a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade final do PLA. A blenda PLA/EMA-GMA (80/20) foi a que apresentou maior resistência ao impacto e maior alongamento até a ruptura dentre as composições estudadas.

Feng, L. *et al.* (2013) sintetizaram e utilizaram os copolímeros poli(etileno glicol)-succinato (PES) e poli(etileno glicol)-succinato-L-lactato (PESL) na modificação do PLA por meio de blendas, com diferentes teores destes copolímeros, preparadas em reômetro de torque, e moldadas por compressão. Dentre as técnicas de caracterização utilizadas estão os ensaios de resistência à tração, DSC, Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e ensaio reológico em regime viscoelástico linear. Os resultados evidenciaram que a compatibilidade do PESL com o PLA foi ligeiramente superior à do PES. O alongamento foi consideravelmente aumentado pela mistura do PLA com PES ou PESL, enquanto a resistência à tração e o módulo elástico diminuíram com o aumento no teor destes copolímeros. Verificou-se, também, que as propriedades mecânicas das blendas foram pouco afetadas mesmo após três meses de envelhecimento. Observou-se ainda a redução na viscosidade complexa, no módulo de armazenamento e no módulo de perda com o aumento no teor de PES ou PESL.

Cui, *et al.* (2013) investigaram a influência do copolímero poli(etileno glutárico-co-tereftalato) nas propriedades reológicas em reômetro capilar de blendas PLA/FP. As blendas foram preparadas com diferentes concentrações em massa de FP utilizando um misturador interno a 190°C e 250 rpm por 3 min, sendo em seguida moldadas por compressão a 190°C. Com o aumento da concentração de FP houve aumento da fluidez do material, o que foi atribuído a ação lubrificante das moléculas dispersas do copolímero. As curvas de viscosidade, obtidas através dos dados do reômetro capilar, mostraram que as blendas apresentam um comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade

decreceu com o aumento da taxa de cisalhamento e também com a elevação da temperatura.

Jiang *et al.* (2014) prepararam blendas de PLA com o copolímero poli(etileno tereftalato glicol) (PETG) compatibilizada por outro copolímero, o poli(ácido láctico) enxertado com anidrido maleico (PLA-g-MAH). As blendas foram preparadas numa porcentagem fixa de PLA e PETG, 80 e 20% respectivamente, e diferentes teores de PLA-g-MAH, 1, 3 e 5% em pcr. A mistura foi realizada em um misturador interno. Em seguida, as blendas foram moldadas por injeção, sendo caracterizadas por MEV, reometria em regime viscoelástico linear, por ensaio de resistência a tração e por DSC. Os resultados mostraram que houve o refinamento da morfologia com a adição do compatibilizante PLA-g-MAH à blenda PLA/PETG. Com a adição do compatibilizante houve aumento do módulo de armazenamento e alongamento até a fratura, sendo o aumento máximo de 320% para a blenda com a adição de 3% de PLA-g-MAH, passando dos 6,9% do PLA puro para 28,7% nesta blenda. Por outro lado, a cristalinidade da blenda PLA/PETG pouco mudou com a adição do terceiro componente.

JaŠo *et al.* (2014) estudaram blendas de PLA com o copolímero poliéster-poliuretano termoplástico (TPU) com a concentração do PLA variando entre 10 e 80% (em massa). As blendas foram preparadas em um misturador interno e moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas por reometria capilar, MEV, DRX, DSC, DMA e ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto. A partir dos resultados, se verificou que com o aumento na concentração de TPU houve redução na temperatura de transição vítrea e na temperatura de fusão da fração correspondente ao PLA nas blendas, o que segundo os autores indica uma parcial miscibilidade entre os componentes. A resistência ao impacto em relação ao PLA puro mais que duplicou para a blenda com 40% de TPU, enquanto o módulo de elasticidade reduziu progressivamente com aumento no teor de TPU. Por reometria capilar observou-se que todas as blendas, bem como os componentes puros, exibiram um comportamento pseudoplástico, sendo que com o aumento do teor de TPU houve uma maior sensibilidade do fundido às taxas de cisalhamento empregadas. Na análise por MEV se observou uma morfologia com separação

de fases para teores de PLA entre 10 e 30%, com o PLA como fase dispersa, e para teores entre 60 e 80% de PLA, sendo o TPU a fase dispersa. Já para as blendas com teores de PLA de 40 e 50% se observou uma co-continuidade de fases.

Ma *et al.* (2014) compatibilizaram blendas de PLA e PBAT com peróxido de dicumila (DCP). As blendas foram preparadas em um misturador interno e moldadas por compressão. Foi utilizada uma fração fixa de PLA e PBAT, 80 e 20% respectivamente, e diferentes teores de DCP, 0,1, 0,2, 0,5 e 1%. As amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos de tração e impacto, ensaio reológico em regime viscoelástico linear, MEV e DMA, além do estudo da degradação hidrolítica. A partir dos resultados de DMA e MEV se observou a imiscibilidade das blendas, além da redução do tamanho dos domínios de PBAT com a adição do DCP. Com o aumento no teor de DCP se verificou o aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade complexa, bem como um comportamento não Newtoniano cada vez mais pronunciado. Tanto o alongamento até a fratura como a resistência ao impacto aumentou com a adição do DCP. Nas blendas compatibilizadas verificou-se também a modificação do mecanismo de tenacificação, onde passou a predominar o escoamento por cisalhamento, em vez da cavitação e do descolamento interfacial (má adesão entre as fases) predominante nas blendas PLA/PBAT sem DCP.

Zhao *et al.* (2014) empregaram o copolímero etileno ácido acrílico (EAA) para tenacificação do PLA, nas proporções de 10, 20 e 30% do copolímero, em blendas obtidas por extrusão. As blendas foram moldadas por compressão e suas propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto, ensaios reológicos em regime viscoelástico linear e MEV. Através dos ensaios de resistência a tração e ao impacto, verificou-se que o maior alongamento até a ruptura e a maior resistência ao impacto, foi apresentada pela blenda contendo 20% do EAA. Os ensaios reológicos mostraram que a viscosidade complexa diminuiu gradualmente com o aumento no teor de EAA e em baixas frequências a viscosidade complexa para todas as blendas foi ligeiramente superior a do PLA puro. Além disso, as blendas contendo 10 e 20% do copolímero EAA

apresentaram uma morfologia com separação de fases, com partículas de EAA dispersas em uma matriz de PLA, enquanto a blenda com 30% de EAA apresentou uma estrutura co-contínua alongada.

Wu *et al.* (2015) estudaram a influência do copolímero em bloco de poliestireno e poli(metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA), com diferentes proporções de massa molar entre os blocos, na cristalização do PLA. As blendas PLA/PS e PLA/PS-*b*-PMMA, foram preparadas em um misturador interno e moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas por DSC, MOP e DRX. Por DSC se verificou que tanto o PS como o PS-*b*-PMMA não afetaram significativamente a T_g do PLA nas blendas. Por outro lado, a adição destes dois polímeros, foi capaz de reduzir a T_{cc} do PLA. Através da MOP se observou que, após um tratamento térmico em temperatura constante (200°C por 5 min), a blenda com PS apresentou uma estrutura com separação de fases típica de uma blenda imiscível, enquanto as blendas com PS-*b*-PMMA apresentaram uma estrutura homogênea e com uma única fase. Observou-se também que após um tratamento térmico em temperatura menor (105°C) a incorporação tanto do PS como do PS-*b*-PMMA aumentou o número e reduziu o tamanho dos esferulitos do PLA. Por DRX se verificou o surgimento de um pico intenso e agudo para a blenda PLA/PS-*b*-PMMA. Os autores atribuíram estes resultados a ação nucleante do PS e a maior compatibilidade entre o PLA e o PMMA. A queda na taxa de cristalização foi atribuída às longas cadeias dos blocos de PMMA que passaram a dificultar a mobilidade das cadeias do PLA.

Nofar *et al.* (2015) prepararam blendas de PLA com o PBAT e de PLA com o PBSA. As blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA, contendo 75% em massa de PLA, foram preparadas em um misturador interno, sendo posteriormente moldadas por compressão. A viscosidade sob cisalhamento no regime transiente (crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento, η^+) diminuiu a partir de certo período de tempo para as blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA. Este comportamento foi mais pronunciado para a blenda PLA/PBSA, o que segundo os autores é um indício de coalescência, que é mais favorecida na blenda PLA/PBSA devido à larga diferença de viscosidade entre os dois polímeros.

Di Lorenzo *et al.* (2015) estudaram blendas de PLA com o copolímero poli(carbonato de propileno) (PPC). As blendas foram preparadas em um misturador interno e em seguida moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas por GPC, DSC, calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (TMDSC), MO, TG, MEV, DMA e ensaio mecânico de resistência à tração. Foi observada nas blendas a redução da massa molar com o aumento da fração do copolímero (PPC). Por TG se verificou a ocorrência de uma única etapa de degradação para as blendas, entretanto o aumento da concentração de PPC nas blendas provocou a antecipação do início desta degradação. Todas as blendas apresentaram uma morfologia com separação de fases, onde partículas de PPC encontram-se dispersas na matriz PLA. Estas partículas exibiram tamanho uniforme e homogênea distribuição na matriz, mesmo para a blenda com maior concentração de PPC. Por DMA se observou que com a redução do teor do PLA nas blendas, e consequente aumento do teor de PPC, a intensidade do pico relacionado à transição vítrea (T_g) diminuiu e é movido para temperaturas menores, sendo este deslocamento atribuído a possíveis interações entre os grupos funcionais dos dois polímeros. O aumento da concentração do PPC também reduziu o módulo elástico e aumentou o alongamento até a ruptura das blendas. Além disso, a adição do PPC aumentou a taxa de cristalização do PLA.

Luyt *et al.* (2016) desenvolveram blendas de PLA com a poli(ϵ -caprolactona). As blendas foram preparadas em misturador interno e em seguida moldadas por compressão. O trabalho teve como foco investigar a influência da adição da PCL nas propriedades térmicas do PLA. As blendas foram caracterizadas por DSC, DRX e a morfologia foi analisada por MEV. Os resultados evidenciaram que a adição da PCL influenciou na cristalização à frio do PLA o que também foi evidenciado na morfologia com crescimento de esferulitos, a quantidade de PLA nas misturas teve uma forte influência sobre a distribuição do tamanho de cristal da fração cristalina da PCL. Verificou-se também mudança no mecanismo de nucleação heterogênea para homogênea com a diminuição da temperatura de cristalização. Foi comprovado por DRX que com a adição da PCL promoveu a presença de picos caracterizando cristalinidade

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Poli(ácido láctico) – PLA, Ingeo® 2003D, NatureWorks, fornecido pela Cargil. Densidade relativa de 1,24; IF= 4-8 g/10 min (190°C/2,16kg). Tg= 58°C e Tm = 153°C. Este PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4,25%, e uma quantidade de monômero residual de 0,3%.

Copolímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno – SEBS com 30% de estireno, G1726 M, fornecido pela Kraton. IF= 15-23 g/10 min (190°C/2,16kg).

A estrutura química dos dois polímeros utilizados são apresentadas na Tabela 2, enquanto as fichas técnicas dos respectivos polímeros estão em anexo (Anexo A e B).

Tabela 2 – Estrutura química dos polímeros.

Material	Estrutura
PLA	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n \text{H}$
SEBS	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \left[\right]_y - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \left[\right]_z \left[\right]_n$

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação das blendas por extrusão

Antes do processo de extrusão, o PLA foi seco sob vácuo a 80 °C por 4 horas. A mistura do PLA com o copolímero SEBS para produção das blendas inicialmente foi realizada a seco de forma manual (*dryblend*) para promover uma maior homogeneização entre os grânulos. Posteriormente, a pré-mistura foi alimentada em extrusora dupla-rosca corrotacional, interpenetrante, modular, com razão L/D de 40, modelo ZSK 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação de 5 kg/h; velocidade das roscas de 250 rpm; perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a matriz mantido a 180 °C. Durante o processo de extrusão, o material extrusado foi simultaneamente granulado.

Como referência, o PLA puro foi processado nas mesmas condições das blendas. A Tabela 3 apresenta as composições das blendas PLA/copolímero, contendo diferentes concentrações do copolímero SEBS.

As blendas obtidas por extrusão foram secas sob vácuo a 80 °C durante o período de 12 horas, antes de serem moldadas por injeção.

Tabela 3 - Composições das blendas PLA/copolímero.

Composições	PLA (%)	SEBS (%)
PLA	100	-
PLA/SEBS (95/05)	95	5
PLA/SEBS (90/10)	90	10
PLA/SEBS (85/15)	85	15
PLA/SEBS (80/20)	80	20

3.2.2 Moldagem por injeção

O material extrusado foi processado por injeção e moldado na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT, segundo as normas ASTM D638 (Tipo I), D256 e D648, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Fluidmec, Modelo H3040, operando a 180°C, com a temperatura do molde de 20°C. A Figura 13 ilustra o resumo do processo utilizado para obtenção das blendas e dos corpos de prova. No desenho da Figura 13, está destacado abaixo da extrusora, o perfil de rosca com elementos de mistura dispersivo e distributivo utilizado na obtenção das blendas.

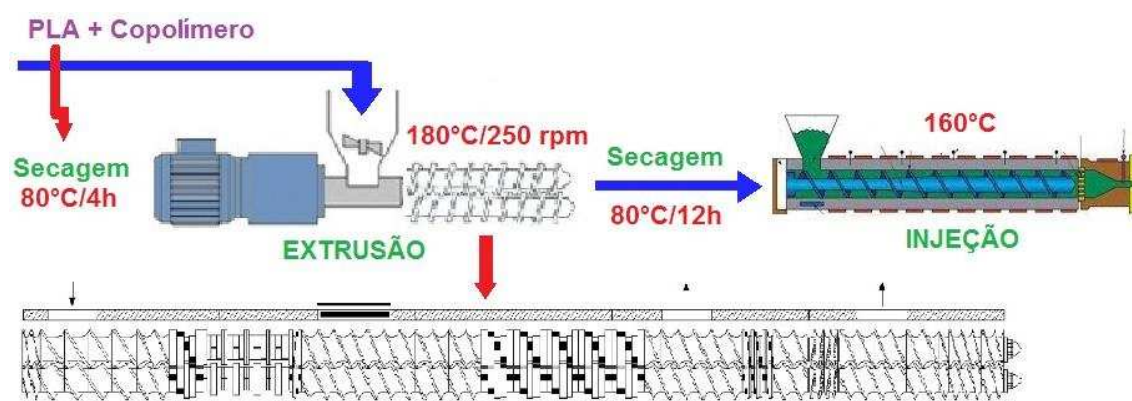


Figura 13 - Processo utilizado para obtenção das blendas.

3.2.3 Caracterização das amostras

A Figura 14 ilustra um esquema que relaciona as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho com o respectivo histórico de processamento das amostras, sendo utilizados desde os grânulos não extrusados até amostras provenientes de corpos de prova injetados. A seguir serão detalhadas as condições de ensaio destas técnicas.

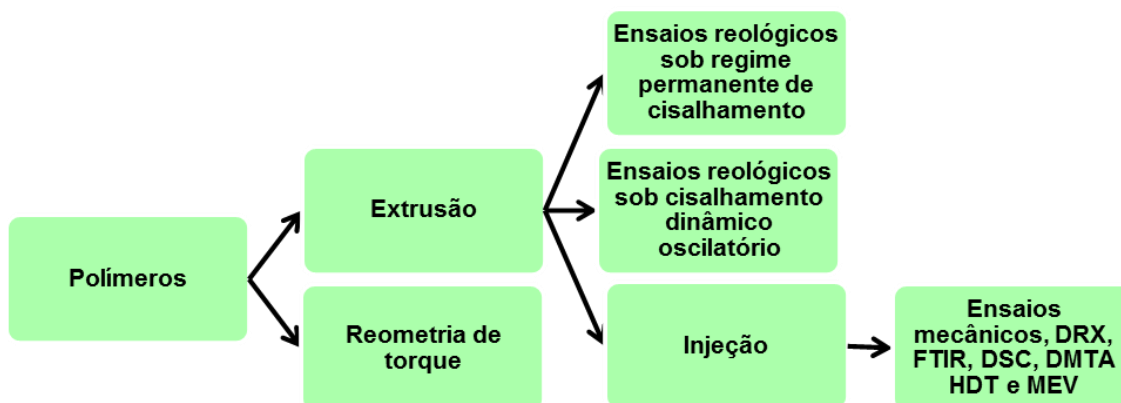


Figura 14 - Esquema das técnicas de processamento e de caracterização utilizados.

Reometria de torque

Por reometria de torque foi analisado o comportamento reológico das blendas e do PLA puro no modo dinâmico de mistura com o uso de um reômetro de torque. Nesta análise foram utilizados os grânulos não extrusados (sem serem processados por extrusão e injeção), sendo monitorada a evolução do torque em função do tempo em um reômetro Haake PolyLab QC da Thermo Scientific, com rotores do tipo roller, a 180 °C, velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm, sob atmosfera de ar durante 20 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50g para todas as amostras. No caso das blendas, o copolímero foi adicionado à câmara de mistura quando completados os primeiros 5 minutos de experimento, quando o PLA já estava no estado fundido. Equipamento segue no apêndice A.

Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento

Os ensaios reológicos em regime permanente foram realizados, utilizando amostras extrusadas e na forma de grânulos, em baixas e altas taxas de cisalhamento. Os ensaios em baixas taxas de cisalhamento foram realizados em reômetro oscilatório/rotacional equipado com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro modelo Physica MCR 301 da Anton Paar em temperatura de 180 °C, sob atmosfera de ar e taxa de cisalhamento

variando de $0,01$ a 10s^{-1} e gap entre as placas de 1mm . Equipamento segue no apêndice B. Os ensaios reológicos em altas taxas de cisalhamento foram realizados em reômetro capilar modelo SR20 da CEAST (Instron) em temperatura de 180°C e taxa de cisalhamento variando de 100 a 10.000 s^{-1} . Foi utilizado um capilar com razão $L/D = 30$ e diâmetro (D) de 1 mm . Equipamento segue no apêndice C.

Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

Os ensaios reológicos em regime oscilatório foram realizados em reômetro Anton Paar Physica MCR 301, equipado com geometria de placas paralelas de 25mm de diâmetro, em temperatura de 180°C , gap entre as placas de 1mm , e frequência angular variando de $0,1$ a 600 rad/s , sob atmosfera de ar. A deformação, dentro da região de viscoelasticidade linear, utilizada foi de 1% . Estas análises foram realizadas em amostras retangulares retiradas de corpos de prova de impacto. Equipamento segue no apêndice B.

Difração de raios X

Os ensaios de DRX, foram realizados em difratômetro de raios X, XRD 6000, da Shimadzu (radiação $\text{Cu K}\alpha$) operando na faixa de 2θ de 2 a 30° a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$. As análises foram feitas em corpos de prova de impacto. Equipamento segue no apêndice D.

É possível verificar a influência do tratamento térmico na cristalinidade do PLA. No livro de Canevarolo (2007) é citado que com a integração dos picos principais no difratograma de Raios-x (2θ entre 2 e 30°), usando a Equação de Ruland (Equação 1), pode-se calcular a fração cristalina do polímero (W_c). Os valores calculados estão apresentados na Tabela 5.

$$W_c = I_c / (I_c + K I_a) \quad (1)$$

Onde:

I_c - Integração dos picos de difração

K -Constante característica de cada polímero. Foi utilizado 1 para o PLA, já que na literatura os valores para a maioria dos polímeros são próximos da unidade.

I_a - Integração do halo amorfo.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 no modo de refletância total atenuada (ATR). As amostras retiradas das rebarbas produzidas durante o processo de injeção foram caracterizadas com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . Equipamento segue no apêndice E.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidas em um equipamento SDT Q20 da TA Instruments, operando a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com temperatura variando da ambiente até 200 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio. A massa das amostras foi de aproximadamente 7 mg. As amostras foram retiradas de corpos de prova injetados. Equipamento segue no apêndice F.

O grau de cristalinidade das blendas foi calculado com base nas curvas obtidas nas análises de DSC, segundo a Equação 2 (Lim *et al.*, 2008; Afrifah & Matuana, 2010; Pereira e Morales, 2014).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\infty} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

(%)X_c = grau de cristalinidade;

ΔH_m - entalpia de fusão;

ΔH_c - entalpia de cristalização a frio;

ΔH_m ∞- é a entalpia teórica do PLA 100% cristalino que é assumida ser 93 J/g (Pereira e Morales, 2014).

Para as amostras com tratamento térmico ΔH_c foi calculado como sendo igual a zero.

Logo, a variação de entalpia de fusão das amostras foi calculada a partir da integração da área dos picos de fusão, utilizando-se o programa específico.

Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Nas análises de DMTA foi utilizado um Reômetro Anton Paar Modelo Physica MCR 301, no modo DMTA. Os ensaios foram realizados com amostras provenientes de corpos de prova injetados, com temperatura variando de 28 até 150°C e taxa de aquecimento de 5°C/min, frequência de 1Hz e deformação de 0,1%, sob atmosfera de ar. Equipamento segue no apêndice G.

Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Os ensaios de HDT foram realizados em um equipamento CEAST (INSTRON) HV6, de acordo com a norma ASTM D 648. Os corpos de prova moldados por injeção foram mergulhados em silicone, em seguida submetidos a uma tensão de 1,82 MPa e aquecido a uma taxa de 2°C/min. A temperatura de deflexão foi determinada após as amostras terem defletido 0,25 mm. Os

resultados finais foram obtidos a partir de uma média de 3 corpos de prova ensaiados. Equipamento segue no apêndice H.

Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de resistência à tração nos corpos de prova injetados foram realizados em uma máquina universal de ensaios AG-IS 100 kN da SHIMADZU, com uma célula de carga de 100 kN, operando a uma velocidade de deformação de 50mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova. Equipamento segue no apêndice I.

Ensaio mecânico de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova injetados e depois entalhados, utilizando-se um equipamento modelo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova. Equipamento segue no apêndice J.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura x-act Oxford Instruments da Tescan. As superfícies de fratura das amostras injetadas após o ensaio de impacto foram recobertas com ouro. A voltagem utilizada no filamento foi de 20kV em alto vácuo. A Figura 15 representa o corpo de prova de impacto onde é feita a metalização e a análise de MEV. A seta indica a superfície de fratura, onde L, W e T representam as

dimensões do corpo de prova. Metalização das amostras e equipamento segue no apêndice K.

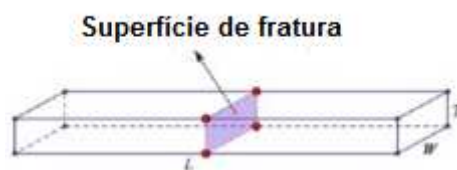


Figura 15 - Corpo de prova de impacto (Lin *et al.*, 2015).

Tratamento Térmico de Recozimento

Amostras antes dos ensaios de DRX, FTIR, DSC, HDT, ensaios mecânicos de tração e impacto e MEV foram submetidas a tratamento térmico de recozimento a uma temperatura de 90°C, tempo de 2 horas e 30 minutos, ambiente de estufa à vácuo, permanecendo no interior da estufa após o seu deligamento até atingir a temperatura ambiente. Desta forma foi avaliado o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, DRX, FTIR e na morfologia das blendas com o PLA utilizado como matriz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeitos da concentração do copolímero tribloco de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS)

4.1.1 Reometria do Torque

A reometria de torque é uma técnica que fornece, por meio do monitoramento do torque, da temperatura e da energia específica em função do tempo, evidências de degradação, reticulação, reações químicas, processabilidade e o consumo de energia demandado no tempo de processo. Quando a mistura de dois ou mais polímeros é estudada por reometria de torque, os seguintes resultados podem ser obtidos em relação ao torque em função do tempo (Figura 16): a) ocorrência de reações entre os grupos funcionais presentes nos componentes da blenda. Isto é indicado pelo aumento do torque devido ao aumento da viscosidade do sistema, promovido por ligações químicas cruzadas e/ou extensão da cadeia formando um copolímero in situ; b) quando não há reação entre nenhum dos componentes da blenda. Logo, o torque permanece constante; c) ocorrência de degradação em pelo menos um dos componentes da blenda ou do copolímero formado in-situ, ocasionando redução da viscosidade e, conseqüentemente, do torque (Agrawal *et al.*,2009).

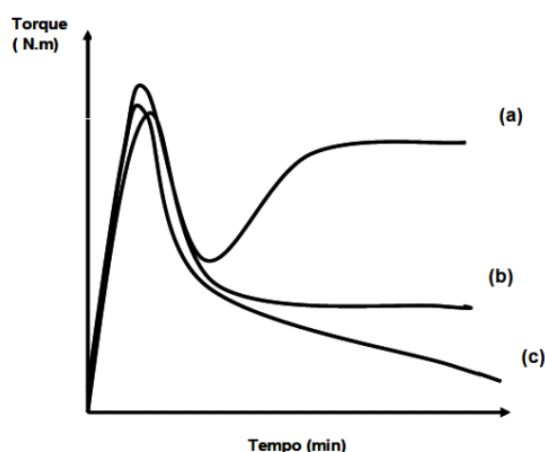


Figura 16 - Curvas de variação do torque em função do tempo para blendas onde: (a) ocorre reação entre os componentes da blenda; (b) não ocorre reação entre os componentes da blenda; (c) ocorre degradação de pelo menos um dos componentes da blenda (Agrawal *et al.*,2009).

A Figura 17 ilustra as curvas de torque em função do tempo para o PLA puro, o SEBS e as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do SEBS. No preparo destas blendas, o copolímero foi adicionado à câmara de mistura, nas devidas frações, depois de completados os primeiros 5 minutos do experimento. Observou-se (entre 0-2 min) um acentuado aumento do torque, que ocorre devido aos grânulos do polímero estarem no estado sólido quando foram alimentados na câmara de mistura. Após a completa fusão do mesmo (tempo de aproximadamente 2 min), verificou-se que, para o PLA puro, houve uma queda gradativa do torque em função do tempo de processo, o que pode ser atribuído à instabilidade térmica deste polímero quando submetido a longos tempos de processamento, sob temperatura de 180 °C e cisalhamento a 60 rpm. Este comportamento indica que pode ter havido degradação do material, provavelmente por cisão nas ligações da cadeia principal e, por conseguinte, redução na massa molar e viscosidade (Brito, 2011) corroborando com o comportamento sugerido na Figura 16. Para o SEBS, após a plastificação dos grânulos, ocorreu estabilidade do torque no tempo e com valor superior ao do PLA. Esperava-se o contrário nesses valores de torque, pois o índice de fluidez do SEBS é maior que o do PLA. Este comportamento contrário pode inferir que ocorreu degradação do PLA. As curvas das blendas foram muito semelhantes e com a mesma tendência do SEBS. O valor de torque das blendas foi intermediário entre PLA e SEBS, ocorrendo uma diminuição do torque com o aumento da concentração do copolímero. Provavelmente, como o SEBS possui índice de fluidez maior que o do PLA, no caso das blendas, esta propriedade contribuiu para diminuir a viscosidade da blenda e reduzir o torque, porém mantendo-o estável durante o processo, o que implica numa maior estabilidade em relação ao PLA puro. Também o menor valor de torque implica em melhor processabilidade do sistema uma vez que demanda menos esforço dos equipamentos de transformação.

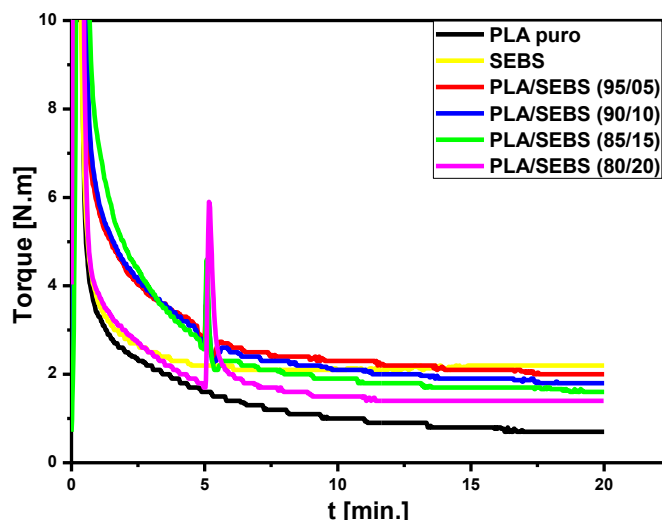


Figura 17 - Variação do torque em função do tempo para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS.

Na Figura 18 a e b estão apresentados os resultados das curvas de temperatura e energia em função do tempo obtido durante a mistura no reômetro de torque para os polímeros puros e suas blendas. Observou-se na curva de temperatura em função do tempo (Figura 18a) que ocorreu redução da temperatura dentro da câmara de mistura no início do processo e no tempo de 5 minutos, referente à absorção de energia térmica pelos materiais durante a alimentação no estado sólido. No tempo de 5 minutos a redução da temperatura foi maior com o aumento da concentração de SEBS, sugerindo que a demanda de energia térmica é maior para plastificar as blendas com maiores concentrações de SEBS. No final do tempo de processo a temperatura interna na câmara de mistura para todas as blendas e para os polímeros puros foi maior, em torno de 10°C (a temperatura nas placas foram mantidas a 180°C), indicando o efeito da dissipação viscosa, ou seja, a transformação da energia mecânica dos rotores em calor.

No gráfico da Figura 18b está registrada a energia consumida em kJ durante os 20 minutos de processo. Observa-se que a energia consumida para o PLA foi inferior a do SEBS. Se o PLA que possui índice de fluidez menor que o SEBS não tivesse sofrido degradação, esperava-se que a curva de torque x tempo do PLA fosse superior a do SEBS e das blendas e, por conseguinte maior a energia consumida durante o tempo de processo.

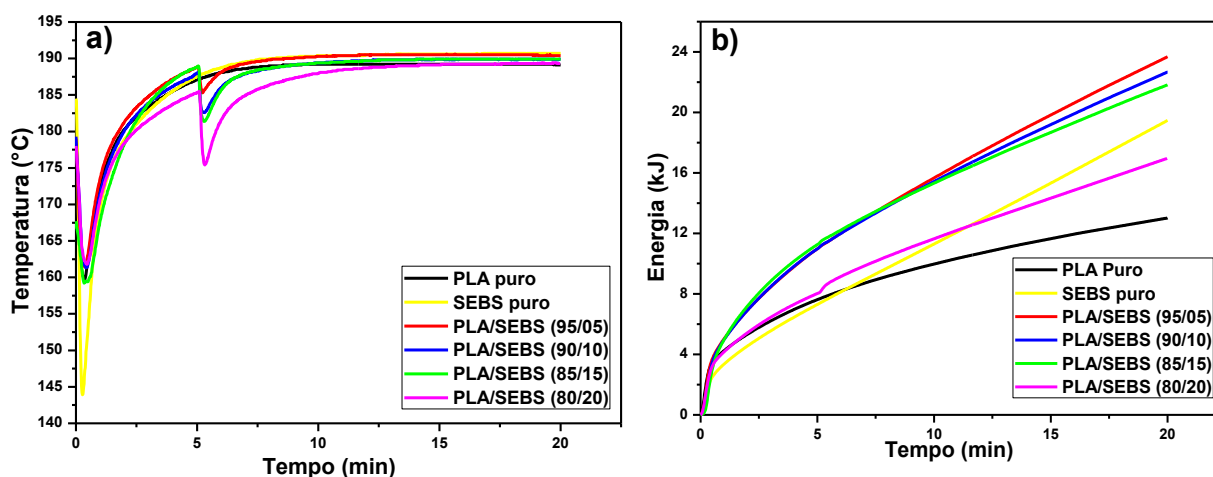


Figura 18 - a) Variação da temperatura em função do tempo e b) Variação da energia em função do tempo para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS.

4.1.2 Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento

O estudo reológico em baixas (reômetro oscilatório/rotacional) e altas (reômetro capilar) taxas de cisalhamento foi feito para a análise de possíveis interações entre as fases e da processabilidade do PLA e das blendas produzidas. Na Figura 19 os dados dos dois reômetros foram colocados em um gráfico de duplo logarítmo dando origem às curvas de viscosidade do PLA e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS. Observa-se que, em baixas taxas de cisalhamento, as blendas apresentaram viscosidade superior na região de platô ou de viscosidade a taxa de cisalhamento zero (η_0) em comparação com o PLA puro, corroborando o comportamento apresentado na análise por reometria de torque. A região do platô Newtoniano ou patamar Newtoniano (***) representação no gráfico, corresponde a região onde os valores da viscosidade independem da taxa de cisalhamento. Observou-se também na região de platô que ocorreu uma inclinação acentuada para a blenda com 20% em massa de SEBS, isto sugere a ocorrência de maior grau de emaranhados moleculares nas blendas, podendo também estar relacionado com o processo de relaxação da fase do SEBS. A junção dos dados obtidos em uma ampla faixa de cisalhamento nos

dois reômetros na Figura 19 demonstrou boa concordância (continuidade entre os dados) e, para o PLA puro e para as blendas, houve redução de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudo-plástico. Em altas taxas de cisalhamento (entre 1000 e 10000 s^{-1}) o comportamento do PLA e das blendas se manteve muito próximo, provavelmente o efeito da dissipação viscosa contribuiu para este comportamento.

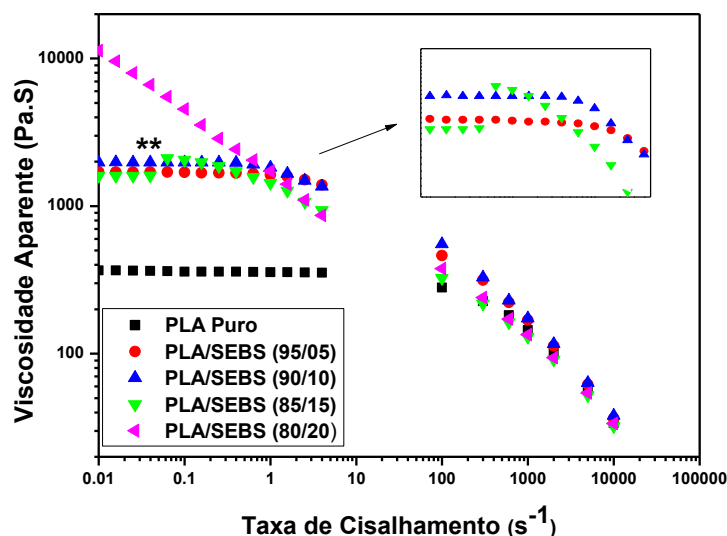


Figura 19 - Curvas de viscosidade em baixas e altas taxas de cisalhamento para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS.

4.1.3 Propriedades reológicas em regime dinâmico-oscilatório

No regime viscoelástico linear é possível obter informações a respeito das características viscosas e elásticas de polímeros em baixas frequências, uma vez que os dados obtidos neste regime são sensíveis a pequenas diferenças de estrutura. A Figura 20 ilustra as curvas reológicas obtidas em regime dinâmico-oscilatório para PLA e para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS. A Figura 20a ilustra as curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω). Observa-se que, em baixas frequências, o PLA e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento de fluido newtoniano, no qual a viscosidade

independe da frequência. Já as blendas contendo 15 e 20% apresentaram um comportamento de fluido pseudoplástico, em que há o decréscimo da viscosidade com o aumento da frequência angular. Já em frequências elevadas ($> 10\text{s}^{-1}$) as blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentaram viscosidade inferior ao PLA e às demais blendas. A Figura 20b ilustra as curvas de G' vs ω do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS. Observa-se que o PLA puro e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento típico de um fluido viscoso. Já as blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentam inclinação na zona terminal (baixas frequências) tendendo para zero, indicando que os mesmos apresentam um comportamento de um pseudo-sólido, o que pode ser atribuído à restrição da mobilidade das cadeias do PLA pela formação de emaranhados na presença de concentrações maiores de SEBS. O gráfico de G'' vs ω (Figura 20c) segue a mesma tendência do anterior, ou seja, do G' vs ω . A Figura 20d apresenta as curvas do coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) vs ω . Observa-se que o PLA puro e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento mais de um fluido viscoso do que de um sólido elástico. Já para as blendas contendo 15 e 20% de SEBS é possível observar que em baixas frequências o $\tan \delta$ se torna independente da frequência angular (ω), indicando que as mesmas apresentam a característica de um sólido elástico, isto é, de um pseudo-sólido.

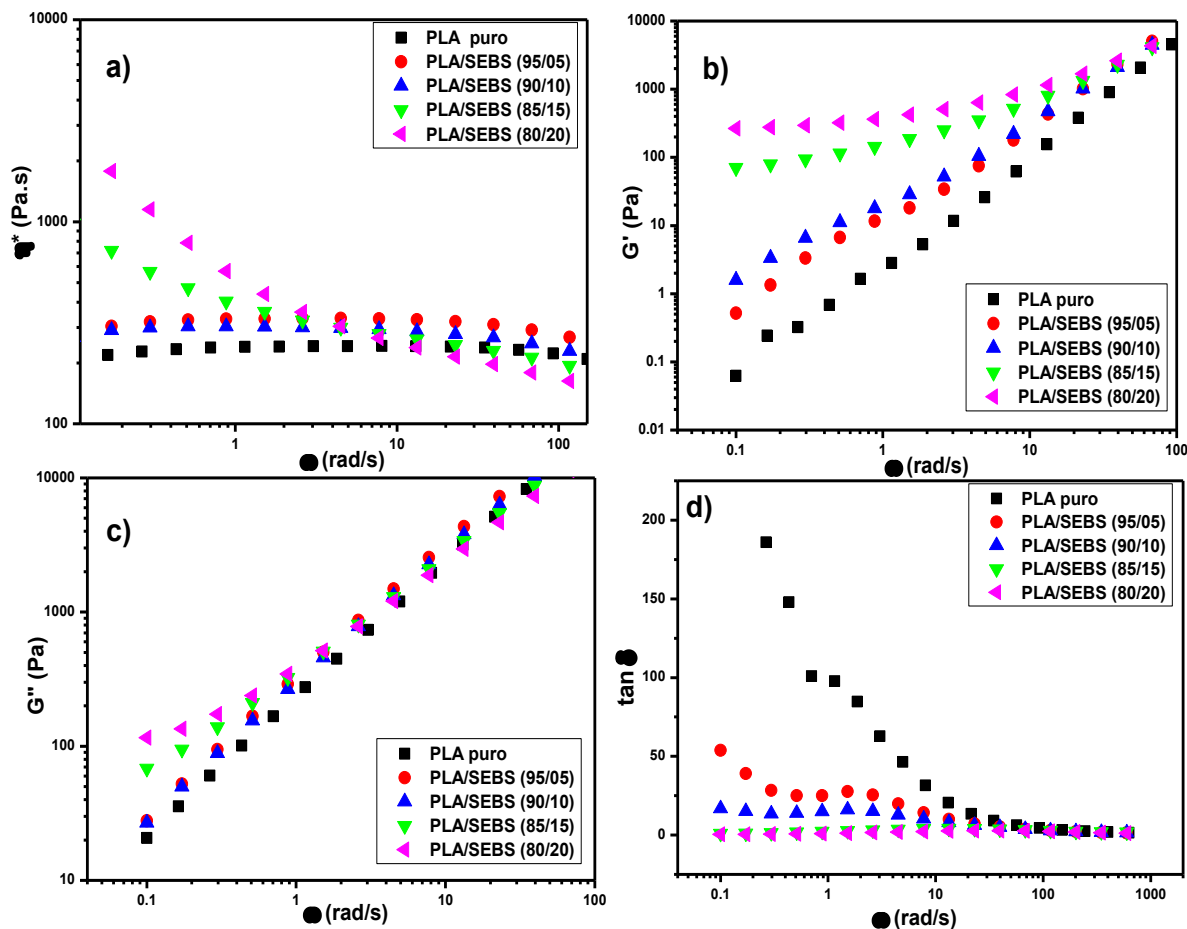


Figura 20 - Curvas reológicas obtidas em regime dinâmico-oscilatório para o PLA puro e para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS.

A Figura 21 ilustra os gráficos Cole-Cole do PLA puro e das blendas PLA/SEBS. Por meio destes gráficos é possível avaliar se os componentes da blenda são miscíveis ou imiscíveis. A Figura 21a ilustra o gráfico da viscosidade imaginária (η'') em função da viscosidade real (η'). Para diversas blendas imiscíveis, os gráficos Cole-Cole de η'' vs η' resultam em dois arcos, que são interpretados pela ocorrência simultânea de dois processos com diferentes tempos de relaxação. Estes tempos correspondem ao tempo de relaxação de cada fase presente na blenda. Observa-se na Figura 21a a presença de dois arcos distintos para todas as blendas, indicando que as fases de PLA e SEBS são imiscíveis (corroborado pela análises de MEV), onde as fases de PLA e SEBS apresentam diferentes tempos de relaxação. Observa-se também que, para as blendas PLA/SEBS contendo 15 e 20% de SEBS, há

uma mudança na inclinação das curvas. Esta mudança indica que as mesmas passam a apresentar um comportamento de pseudo-sólido, corroborando os dados obtidos anteriormente. As curvas cole-cole de η'' vs η' sozinhas não são suficientes para determinar se as fases da blendas são ou não miscíveis. O gráfico cole-cole de G' vs G'' também pode ser utilizado para avaliar a miscibilidade ou imiscibilidade entre as fases da blenda. As curvas de G' vs G'' também são conhecidas como curvas Han (Han plots) são comumente utilizadas para detectar separação de fases em blendas poliméricas (Chen *et al.*, 2013). Para blendas com boa miscibilidade as curvas Han são independentes da composição e apresentam boa linearidade e a mesma inclinação em todas as composições (Shen *et al.*, 2013). A Figura 21b apresenta as curvas Han (G' vs G'') do PLA puro e blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS. Observa-se que todas as blendas apresentam inclinações diferentes, o que indica que elas são imiscíveis, corroborando os dados das curvas de η'' vs η' . Observa-se que as blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentam inclinação tendendo para zero, o que indica que as mesmas apresentam um comportamento de um pseudosólido. Já as demais blendas, apresentam um comportamento típico de um fluido viscoso.

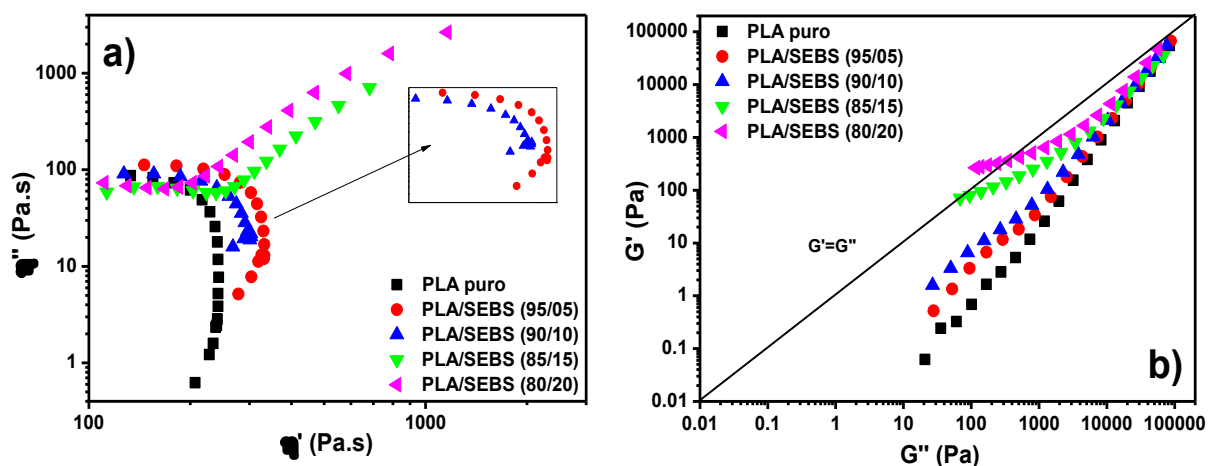


Figura 21 - Curvas cole cole do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, e 20% de SEBS: a) η'' vs η' ; b) G' vs G'' .

4.1.4 Difração de Raio X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para investigar a estrutura do PLA e das blendas PLA/copolímero. A Figura 22a apresenta os difratogramas de raios X do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% do copolímero SEBS. Analisando os difratogramas verifica-se que o PLA puro apresenta um halo entre 5 e 27°, sendo verificado a ausência de qualquer pico no mesmo, o que indica que a estrutura do PLA encontra-se no estado amorfo, o que pode ser atribuído ao rápido resfriamento da amostra no molde durante o processo de injeção. Em relação às blendas, também se observa a presença do halo, mostrando que a adição do copolímero não interferiu na estrutura amorfa do material.

Com o intuito de verificar se há mudanças nos padrões de DRX o PLA puro e as blendas foram submetidos a um tratamento térmico de recozimento semelhante ao utilizado por (Oyama 2009; Brito, 2011), sendo mantidos a 90°C durante 2 horas e 30 minutos em estufa a vácuo e permanecendo no interior da estufa após o seu desligamento até atingir a temperatura ambiente. A Figura 22b ilustra os padrões de DRX das amostras submetidas ao tratamento térmico de recozimento, a partir dos quais observar-se um pico intenso bem definido a $2\theta=16,6^\circ$, caracterizando cristalinidade considerável das amostras e corroborando com os resultados obtidos por (Oyama, 2009; Brito, 2011; Pereira e Morales, 2014). Logo, com a análise de difração de raios-X realizada para as amostras antes e após o recozimento, não foi possível confirmar a coexistência de diferentes fases cristalinas, reforçando a hipótese de que o mecanismo fusão-recristalização estivesse atuando. Similar a outros poliésteres, o PLA apresenta polimorfismo com três formas cristalinas principais que dependem das condições de cristalização. A partir do fundido, da cristalização a frio e da solução origina-se a fase α , com célula cristalina ortorrômbica com parâmetros $a= 1,066$ nm, $b= 0,616$ nm e $c= 2,888$ nm. Sob diferentes temperaturas de cristalização, uma desordem na fase α também já foi detectada para o PLA, chamada de fase α' . A fase β foi detectada na fabricação de fibras, sob condições de alto estiramento e a fase γ em condições de cristalização em substrato de hexametilbenzeno (Pereira e Morales, 2014). Após o tratamento

térmico, para o PLA puro, pode ser observado um pico bem definido em $2\theta = 16,04^\circ$ devido à difração dos planos [200] e/ou [110] e picos menores a $2\theta = 14,38^\circ$ do plano [010], $2\theta = 18,08^\circ$ do plano [203] e $2\theta = 21,86^\circ$ do plano [015]. Estes são os picos característicos da fase α . As amostras das blendas com tratamento apresentaram pico bem definido em $2\theta = 16,04^\circ$ devido à difração dos planos [200] e/ou [110] e picos menores a $2\theta = 18,08^\circ$ do plano [203] (Pereira e Morales, 2014). A partir destas análises pode-se concluir que com o aumento da concentração do copolímero SEBS os picos se apresentaram com intensidade semelhante ao PLA puro. O efeito do tratamento térmico influenciou nas propriedades mecânicas, conforme será visto posteriormente. Os difratogramas individuais seguem nos apêndices M e N.

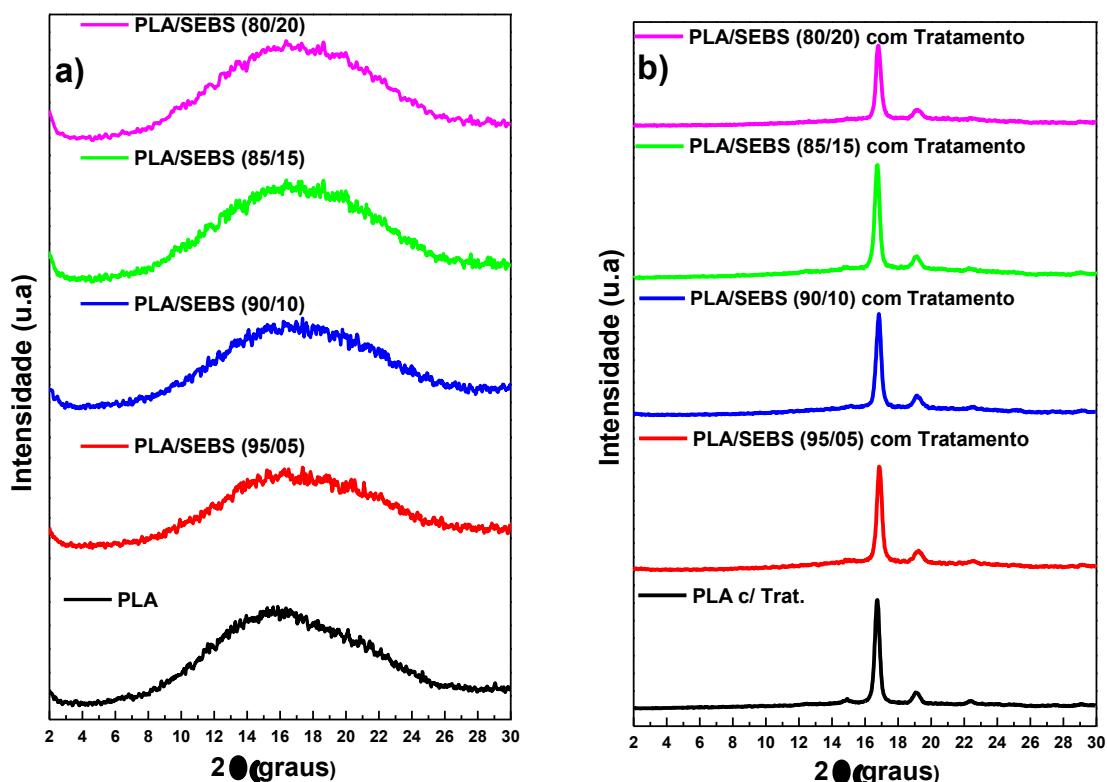


Figura 22 - Difratogramas para o PLA puro e as blendas com (5,10,15 e 20%) de SEBS antes e após tratamento de recozimento.

De acordo com os dados ilustrados na Tabela 4, observa-se que a adição do SEBS promove diminuição na cristalinidade do PLA. Como o copolímero SEBS é amorfo implica no aumento da região do halo amorfo do sistema e, portanto de acordo com a equação de Ruland, aumentando o valor

de I_a (integração do halo amorfo) o valor da W_c (fração cristalina do polímero) diminuirá, assumindo que I_c (integração dos picos de difração) foi aproximadamente o mesmo.

Tabela 4 – Valores da cristalinidade a partir do DRX para o PLA puro e as blendas de PLA/SEBS com tratamento térmico.

Amostras	Cristalinidade (%)
PLA com Tratamento	45
PLA/SEBS (95/05) com Tratamento	36
PLA/SEBS (90/10) com Tratamento	39,4
PLA/SEBS (85/15) com Tratamento	41
PLA/SEBS (80/20) com Tratamento	38,6

4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de se obter informações sobre possíveis interações físicas ou químicas entre os grupos do PLA e do copolímero SEBS e mudanças estruturais, foi empregada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o PLA, o SEBS e as blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero, antes e após o tratamento térmico de recozimento, enquanto na Tabela 5 estão relacionadas as principais bandas de absorção associadas a cada polímero identificadas nestes espectros. Na Figura 23 têm-se os espectros de FTIR do PLA puro antes e após o tratamento. A partir do espectro do PLA, observam-se bandas em: 871 cm^{-1} referente aos grupos C-C; 1079 , 1182 e 1267 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-O do C-O-C; 1360 , 1382 , 1453 , atribuídas a flexão e deformação da ligação C-H; 1750 cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PLA, a 2950 e 2998 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 . A identificação destas bandas também foi corroborada por outros autores na literatura (Auras *et al.*, 2010; Brito, 2011; Djellali *et al.*, 2013). A cristalinidade do PLA pode ser qualitativamente avaliada a partir do espectro de FTIR. Segundo Carrasco *et*

al., (2010), quando o PLA apresenta alta cristalinidade, bandas de absorção são observadas a 920 cm^{-1} e 1207 cm^{-1} . A partir do detalhe do espectro do PLA na faixa de 900 a 1350 cm^{-1} , ilustrado na Figura 23, observa-se a presença de bandas a 920 e 1207 cm^{-1} para o PLA com tratamento, podendo-se concluir que o PLA apresenta alta cristalinidade após ter sido submetido ao tratamento térmico, já para o PLA sem tratamento, observa-se a ausência de bandas a 920 e 1207 cm^{-1} , podendo-se concluir que o PLA apresenta baixa cristalinidade após ter sido submetido aos processos de extrusão e injeção sob as condições de processamento utilizadas nesta pesquisa, corroborando com os dados de DRX. Segundo Carrasco *et al.*, (2010), o rápido resfriamento após a moldagem por injeção não permite que as cadeias poliméricas se reorganizem formando uma estrutura cristalina.

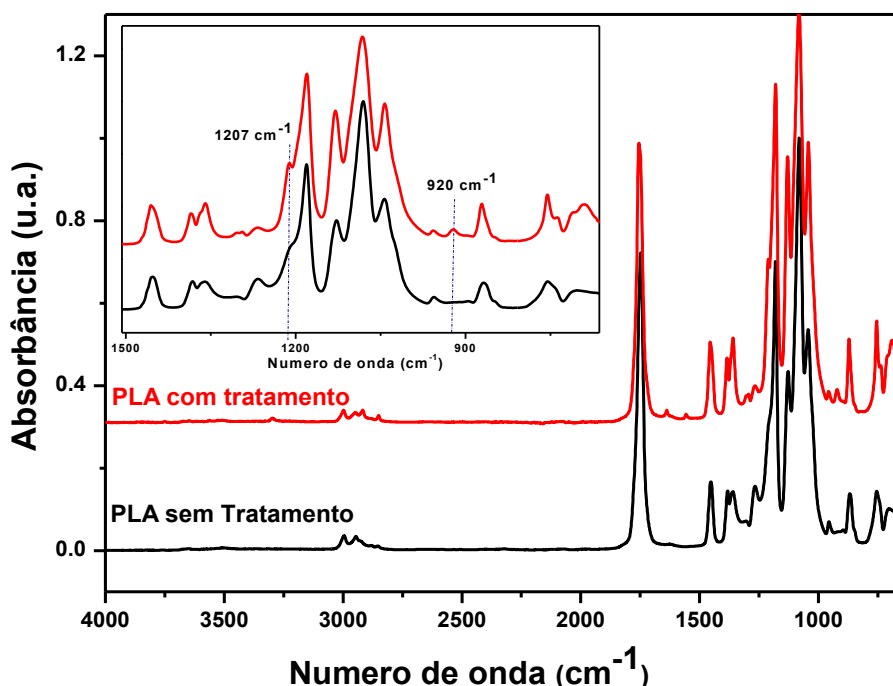


Figura 23 - Espectros de FTIR mostrando o efeito do tratamento térmico na cristalinidade do PLA.

Na Figura 24 têm-se os espectros de FTIR do SEBS puro sem e com tratamento térmico. A partir do espectro do SEBS, observam-se bandas em: 696 , 757 e 1098 cm^{-1} que representam a presença e deformação do anel aromático correspondentes as vibrações fora do plano, a 2855 e 2922 cm^{-1} ,

atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH₃. Conforme observado na Figura 24 o tratamento de recozimento não alterou estruturalmente o SEBS.

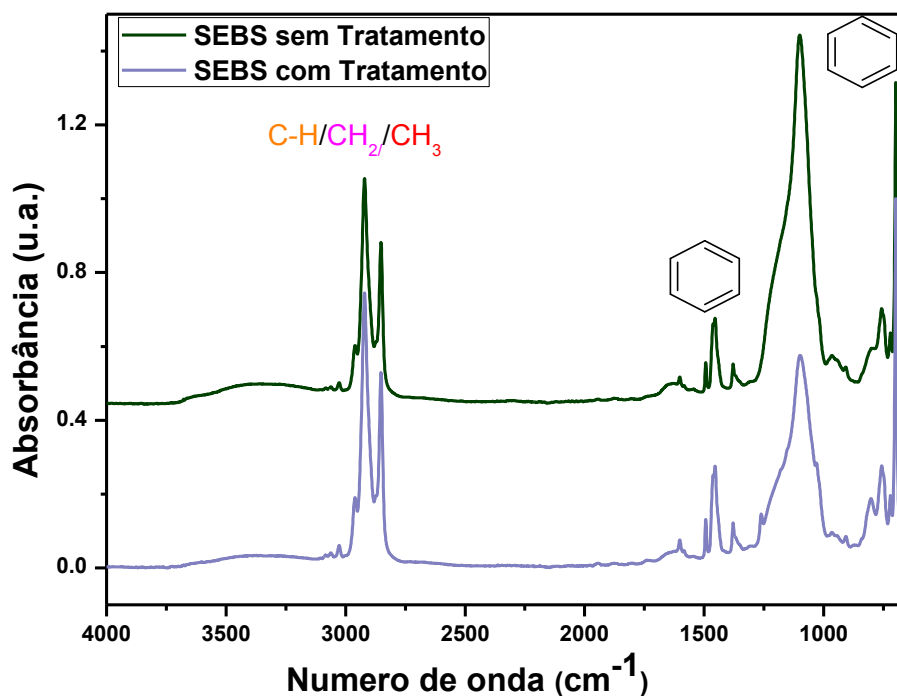


Figura 24 - Espectros de FTIR do SEBS antes e após tratamento térmico.

Na Figura 25 a e b têm-se os espectros de FTIR do PLA puro, do SEBS e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS antes a após tratamento térmico, em faixas de absorção específicas. Observam-se também as principais bandas de absorção do PLA, além das bandas de absorção relacionadas ao SEBS. Pode-se observar que não teve mudanças relevantes com a concentração de SEBS e o tratamento térmico.

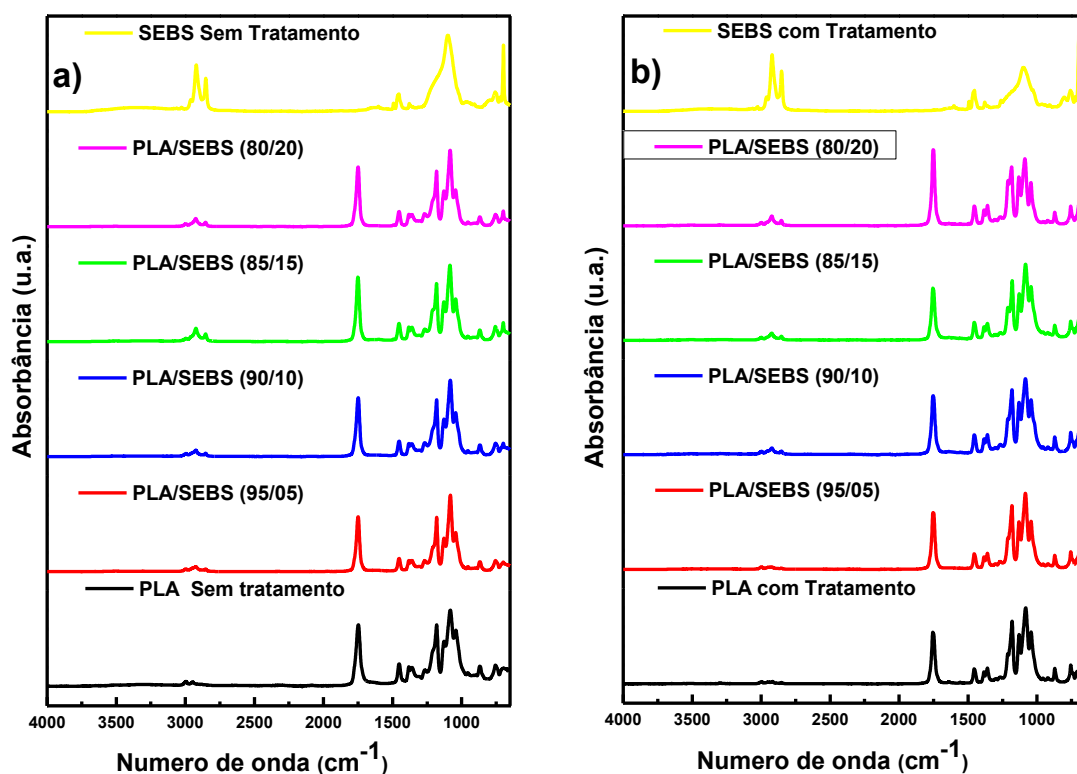


Figura 25 – a) Espectros de FTIR do PLA puro pós Injeção, das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15, 20% em massa do copolímero SEBS e o SEBS puro sem tratamento e b) Espectros de FTIR do PLA puro pós Injeção, das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15, 20% em massa do copolímero SEBS e o SEBS puro com tratamento térmico.

Tabela 5 - Principais bandas de absorção associadas a cada polímero.

Polímero	Número de Onda (cm ⁻¹)	Ligações
PLA	2998 e 2950	C-H (CH ₃)
	1752	C=O (Éster)
	1453, 1382 e 1360	C-H
SEBS	1182 e 1079	C-O (C-O-C)
	2922 e 2855	-CH ₂ -
	696 e 757	C-H(Anel aromático)

4.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das blendas foi analisado por DSC. A Figura 26 ilustra, esquematicamente, como foram definidas as temperaturas obtidas na curva típica do PLA por DSC, como também a entalpia de cristalização a frio (ΔH_c) e entalpia de fusão (ΔH_m) (Pereira e Morales, 2014).

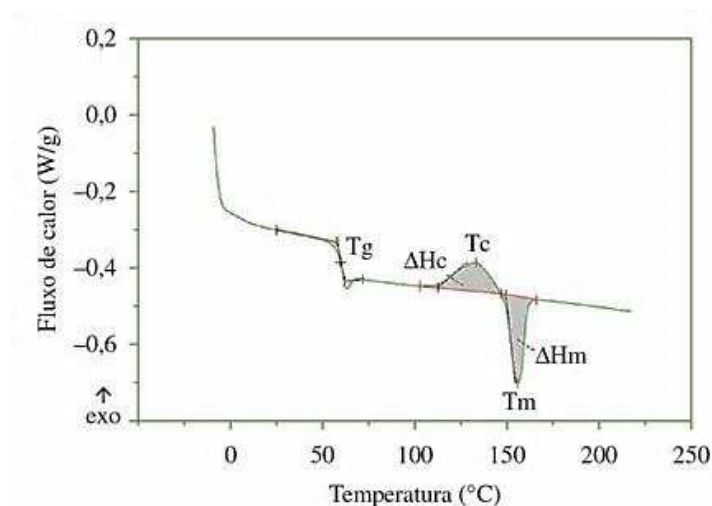


Figura 26 - Curva típica do PLA obtida por DSC (Pereira e Morales, 2014).

A Figura 27 a e b ilustra os termogramas de DSC do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS. Para o PLA puro observa-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero está em torno de 60°C, a qual é atribuída à entalpia de relaxação ($\Delta H_{rel.}$) e um evento exotérmico com máximo em cerca de 110°C, atribuído a cristalização a frio (T_{cc}) do PLA. Também é observado para o PLA puro um evento endotérmico caracterizado por um pico duplo com máximo em 151 e 159°C, referente à temperatura de fusão cristalina (T_m) de diferentes estruturas cristalinas do PLA, fases β e α , respectivamente (Jiang *et al.*, 2012; Pereira e Morales, 2014; LV *et al.*, 2015). Segundo Tiggemann (2012), o copolímero SEBS apresenta duas temperaturas de transição vítrea, onde a transição α ocorre em torno de 85° ou 100°C relacionada à T_g dos blocos de estireno, a transição β , relacionada à transição vítrea da fase elastomérica dos blocos de etileno-butileno (EB) que ocorre entre -23 e -32°C. Nas blendas PLA/SEBS (Figura 27a) ocorreu um pequeno deslocamento para a esquerda em relação

ao PLA puro nos seguintes eventos: T_g , T_{cc} (além de alargamento do pico) e do duplo pico de fusão (T_m). O SEBS pode atuar como agente de nucleação em função da natureza química do bloco central (etileno-co-butileno) e rigidez dos blocos laterais de estireno (Jiang *et al.*, 2012). Na Figura 27 b pode-se observar que, após tratamento térmico, ocorreu o desaparecimento da T_{cc} do PLA nos termogramas das blendas, estes resultados estão em conformidade com (LV *et al.*, 2015) e a T_g e o duplo pico de fusão foram deslocados para a direita, além dos picos de fusão ficarem mais intensos. Isso deve ter ocorrido devido à cristalização do PLA durante o tratamento térmico. Estes dados corroboram com os resultados de DRX. Os termogramas individuais seguem nos apêndices O e P.

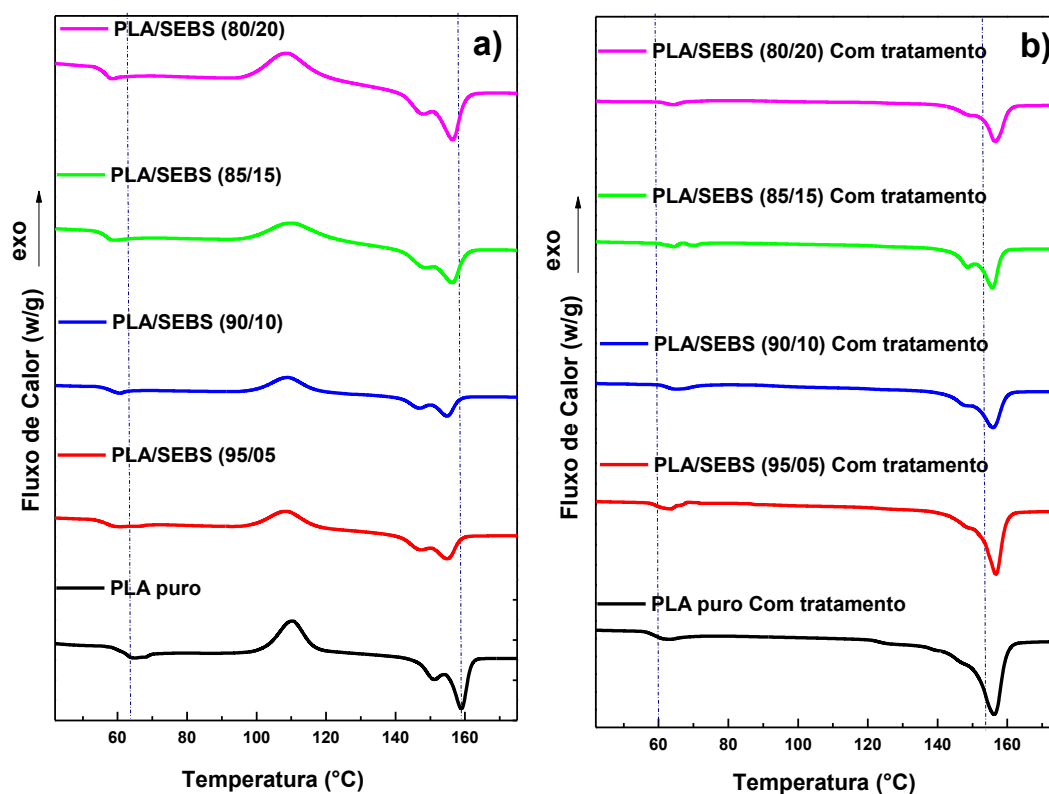


Figura 27 - Curvas DSC para o a) PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS e b) PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS com tratamento térmico.

A Tabela 6 apresenta o grau de cristalinidade (X_c) do PLA e das blendas PLA/SEBS, resultados obtidos a partir das análises dos gráficos apresentados (apêndices Q e R). O PLA moldado por injeção pode apresentar-se quase

totalmente amorfo devido à lenta cinética de cristalização deste material, o que resulta em peças frágeis e com baixa tenacidade. Estudos anteriores indicam X_c de 2,7% para peças injetadas e após recozimento X_c de 45% até 70% dependendo do peso molecular do polímero (Pereira e Morales, 2014; LV *et al.*, 2015). Os resultados deste estudo estão em concordância com estes relatos, pois verificou-se significativo aumento em X_c , após o recozimento observam-se que a adição do SEBS não demonstra efeito na cristalinidade, indicando que o recozimento é mais determinante quanto ao processo de cristalização do PLA.

Tabela 6 - DSC para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS sem e com tratamento térmico.

Amostras	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
	Sem Tratamento			Com Tratamento		
PLA	27,16	20,76	6,87	45,87	0	49,26
PLA/SEBS (95/05)	26,89	20,04	7,36	32,94	0	35,38
PLA/SEBS (90/10)	32,02	27,49	4,87	33,25	0	35,71
PLA/SEBS (85/15)	25,69	19,23	6,94	29,15	0	31,31
PLA/SEBS (80/20)	25,67	19,58	6,54	28,19	0	30,28

4.1.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi empregada no intuito de observar melhor nas blendas a influência do teor do SEBS na transição vítrea e na cristalização a frio relacionadas ao PLA como também o tratamento térmico de recozimento. A Figura 28 mostra os resultados da DMTA para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa do SEBS. A Figura 28a apresenta o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PLA e as blendas PLA/SEBS. Em relação ao PLA puro

observa-se que E' sofre uma progressiva redução a medida que se adiciona o SEBS a partir de 60 °C até cerca de 72 °C, o que pode ser atribuído ao aumento na mobilidade de segmentos de cadeia do PLA, com consequente redução da resistência do material à deformação aplicada. (E') começa a aumentar em torno de 110 °C, o que está relacionado com a cristalização a frio do PLA, que leva a um aumento da rigidez deste polímero. Para as blendas PLA/SEBS se observa que a queda no E' ocorre a temperaturas mais baixas, indicando que a incorporação do SEBS induziu a mobilidade dos segmentos de cadeias do PLA. O aumento no (E'), associado à temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA, Figura 28b mostra a módulo de armazenamento (E') como uma função da temperatura para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com tratamento térmico. Pode-se observar que ocorreu uma elevada redução do módulo de armazenamento (E') para as blendas após tratamento térmico e o desaparecimento de aumento de (E') em torno de 110 °C, o que está relacionado com a cristalização a frio do PLA.

A Figura 28c mostra o módulo de perda (E'') como uma função da temperatura para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS. Pode ser observado que o PLA puro apresenta um pico em (E'') com máximo em cerca de 68 °C, o que de acordo com Pluta *et al.* (2007) corresponde a relaxação de segmentos moleculares e está relacionado com a transição vítrea do PLA. O (E'') para o PLA puro apresenta também um aumento que se inicia em torno de 105 °C, que, como discutido para o (E'), está associado a cristalização a frio do PLA. Para as blendas há um deslocamento no máximo do (E'') para temperaturas mais baixas, entre 3 e 5 °C, o que se deve ao aumento da mobilidade dos segmentos de cadeia do PLA, conforme sugerido anteriormente. A Figura 28d mostra a módulo de perda (E'') como uma função da temperatura para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com tratamento térmico. Pode-se observar que ocorreu uma acentuada redução do módulo de perda (E'') para as blendas com tratamento térmico e o desaparecimento de aumento de (E'') em torno de 110 °C, o que está relacionado com a cristalização a frio do PLA.

A Figura 28e mostra o fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PLA e as blendas PLA/SEBS. Para o PLA puro se verifica que $\tan \delta$ apresenta um pico intenso com máximo em torno de 72 °C, atribuído

a α -relaxação, que está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA (Martin e Averous, 2001). Para o PLA puro outro pico de menor intensidade, com máximo em torno de 104°C, associado à temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA também é observado nas blendas a adição do SEBS diminuiu a intensidade do pico relacionado a T_g e o desloca para temperaturas menores, indicando que o SEBS aumentou a mobilidade de segmentos das cadeias do PLA, levando a redução da T_g , o que também foi observado por HDT. Verifica-se ainda que o pico relacionado a T_{cc} também é deslocado para temperaturas menores, assim como aumento de intensidade com a incorporação do copolímero SEBS, indicando que este copolímero favoreceu a mobilidade de segmentos moleculares do PLA nas blendas, afetando assim a T_{cc} , o que também pode ser verificado por DSC. A Figura 28f mostra o fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PLA e as blendas PLA/SEBS com tratamento térmico. Podemos observar que o pico ($\tan \delta$) foi reduzido, a adição do SEBS aumentou a intensidade do pico ($\tan \delta$) relacionado a T_g e o deslocamento para temperaturas maiores e o pico relacionado a T_{cc} do PLA desapareceu relacionado com a sua cristalização a frio.

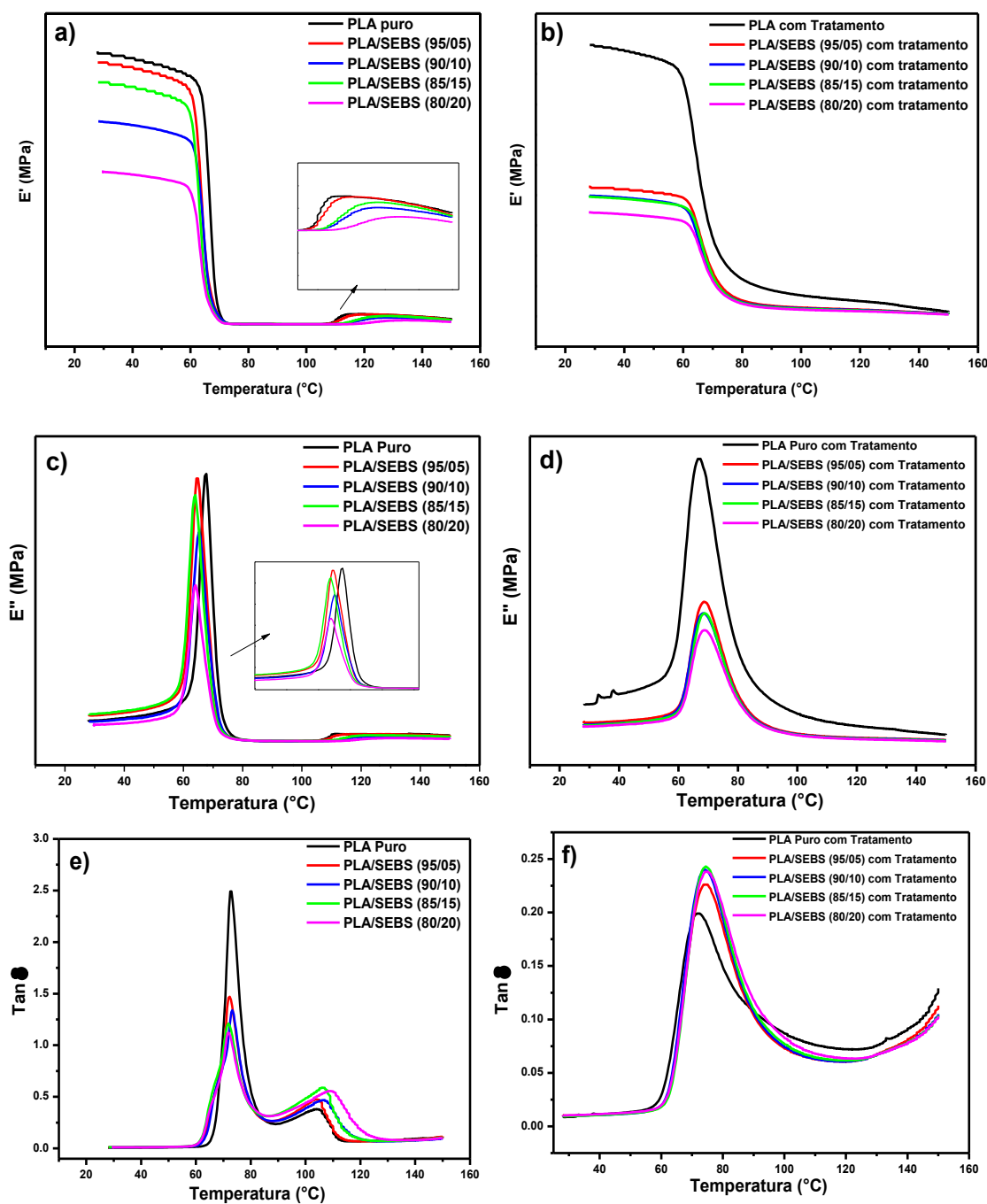


Figura 28 – Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) do PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa do SEBS sem e com tratamento térmico.

4.1.8 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Para se avaliar as propriedades termomecânicas do PLA e das blendas de PLA/SEBS com e sem tratamento térmico de recozimento, medidas da temperatura de deflexão térmica (HDT) foram realizadas. A Tabela 7 apresenta os dados obtidos a partir do ensaio de HDT. O valor obtido de HDT para o PLA sem tratamento está de acordo com o reportado por (Brito, 2014). Para a blendas sem tratamento, a adição do copolímero reduziu a HDT do PLA, sob carga de 1,82 MPa, para todas as composições e não houve mudança da HDT com o aumento do teor de SEBS de até 20%. Isto pode ser atribuído a presença do copolímero SEBS que contém segmentos de borracha (etileno-co-butileno) em sua estrutura e/ou a efeitos de má adesão na interface entre as fases de PLA e SEBS.

Já os valores de HDT após tratamento térmico de recozimento foram alterados, ou seja, as amostras recozidas apresentaram valores de HDT mais elevados entre 57 e 59°C. O PLA moldado por injeção, com o molde a temperatura de 20°C, ficou amorfo devido à lenta cinética de cristalização deste material, porém, após o recozimento, o PLA cristalizou, conforme observado por DRX (Figura 22) e, portanto, apresentou uma estrutura mais compacta que influenciou na HDT. A adição do copolímero SEBS até 20% em peso, praticamente não modificou a HDT do PLA depois do recozimento, considerando a amplitude do desvio padrão. Estes resultados sugerem que a matriz de PLA, após recozimento, cristaliza e influencia a HDT e demais propriedades mecânicas (ver item a seguir). Resultados semelhantes foram encontrados por (Pereira e Morales, 2014).

Tabela 7 - Temperatura de deflexão térmica do PLA e das blendas PLA/SEBS.

Composição	HDT Sem Tratamento	HDT Com Tratamento
PLA	56,8 ± 0,1	58,2 ± 1,0
PLA/SEBS (95/05)	52,5 ± 0,2	59,0 ± 0,4
PLA/SEBS (90/10)	52,9 ± 0,3	-
PLA/SEBS (85/15)	52,7 ± 0,2	57,0 ± 0,3
PLA/SEBS (80/20)	52,6 ± 0,2	58,0 ± 0,1

4.1.9 Propriedades Mecânicas

As Tabelas 8 e 9 e a Figura 29 apresentam os resultados das propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de resistência à tração e impacto do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS sem e com tratamento térmico de recozimento. Para os resultados sem tratamento térmico pode-se observar que, com o aumento do teor do copolímero SEBS, há uma progressiva redução do módulo elástico e da resistência à tração, o que já era esperado pelo fato de que quando a concentração da fase elastomérica é aumentada o módulo e a resistência à tração da blenda tende a diminuir, ou seja, como o módulo se refere à rigidez do material, ao se adicionar borracha ele se torna menos rígido, o que também pode ser atribuído a imiscibilidade entre o PLA e o SEBS (como observado na morfologia).

A tenacidade e o alongamento aumentaram para todas as composições, sendo mais pronunciada para a concentração de 20%. A resistência ao impacto aumentou para todos os sistemas quando comparado a resistência ao impacto do PLA puro sendo mais pronunciada nas concentrações de 5 e 10%, chegando praticamente a dobrar esta propriedade, porém, a partir de 15% esta propriedade sofre redução. Comportamento semelhante foi relatado na literatura na modificação do PLA com o copolímero estireno/ etileno-butileno/estireno (SEBS) por (Hashima, *et al.*, 2010). A queda no módulo e na resistência a tração pode estar relacionada com a composição do copolímero, aos mecanismos de tenacificação de cada um deles e aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa e desta forma proporcionando um balanço de propriedades da blenda com aumento nas propriedades de alongamento, tenacidade e resistência ao impacto. A redução apresentada para as blendas com teores de 15 e 20% do copolímero pode estar relacionada com a morfologia destas blendas, que apresentou aumento de tamanho médio das partículas da fase dispersa com aumento da concentração do copolímero.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo diferentes concentrações de SEBS.

PLA/SEBS	E (GPa)	RT (MPa)	Tenacidade (J)	Alongamento (%)	RI (J/m)
100/0	3,1 ± 0,15	58,8 ± 1,4	5,7 ± 2,0	3,2 ± 0,8	28,2 ± 0,9
95/5	2,7 ± 0,11	53,6 ± 0,8	8,2 ± 1,6	4,0 ± 0,8	56,1 ± 3,3
90/10	2,5 ± 0,07	50,3 ± 1,1	6,9 ± 3,9	4,0 ± 1,8	58,2 ± 4,3
85/15	1,9 ± 0,15	43,4 ± 1,1	6,3 ± 2,2	4,1 ± 0,9	46,4 ± 2,6
80/20	2,1 ± 0,11	41,7 ± 1,5	10,8 ± 2,6	6,6 ± 1,4	49,5 ± 4,7

E= Módulo Elástico; RT= Resistência à Tração; RI= Resistência ao Impacto.

Após tratamento térmico de recozimento, onde os corpos de prova foram submetidos a 90 °C durante período de 2 horas e 30 minutos, em estufa a vácuo, favorecendo a cristalização do PLA. Os resultados mostram que todas as propriedades investigadas por resistência à tração diminuíram para o PLA puro. Já para as blendas, o módulo elástico aumentou para todas as concentrações de SEBS, a resistência a tração teve uma leve redução para as concentrações de 5 e 20% e aumentou para 10 e 15%. A tenacidade e o alongamento diminuíram para todas as composições da blenda. Já a resistência ao impacto aumentou para todos os sistemas após tratamento térmico, inclusive quando comparado ao PLA puro, sendo mais pronunciada na concentração de 10%. O aumento na resistência ao impacto nas amostras recozidas pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade do PLA. Comportamento semelhante foi visto por (Pereira e Morales, 2014).

Tabela 9 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo diferentes concentrações de SEBS com tratamento térmico.

PLA/SEBS	E (GPa) Com Tratamento	RT (MPa) Com Tratamento	Tenacidade (J) Com Tratamento	Alongamento (%) Com Tratamento	RI (J/m) Com Tratamento
100/0	1,6 ± 0,09	9,14 ± 0,99	0,28 ± 0,14	1,06 ± 0,52	51,1 ± 5,7
95/5	2,8 ± 0,32	49,3 ± 4,6	3,9 ± 1,0	2,7 ± 0,3	62,4 ± 4,21
90/10	3,1 ± 0,16	50,9 ± 1,0	3,9 ± 0,01	2,7 ± 0,1	75,9 ± 8,79
85/15	2,7 ± 0,2	48,1 ± 2,9	4,6 ± 0,2	3,1 ± 0,1	64,4 ± 2,98
80/20	2,7 ± 0,34	39,6 ± 1,9	2,4 ± 0,67	2,3 ± 0,3	53,4 ± 4,47

E= Módulo Elástico; RT= Resistência à Tração; RI= Resistência ao Impacto.

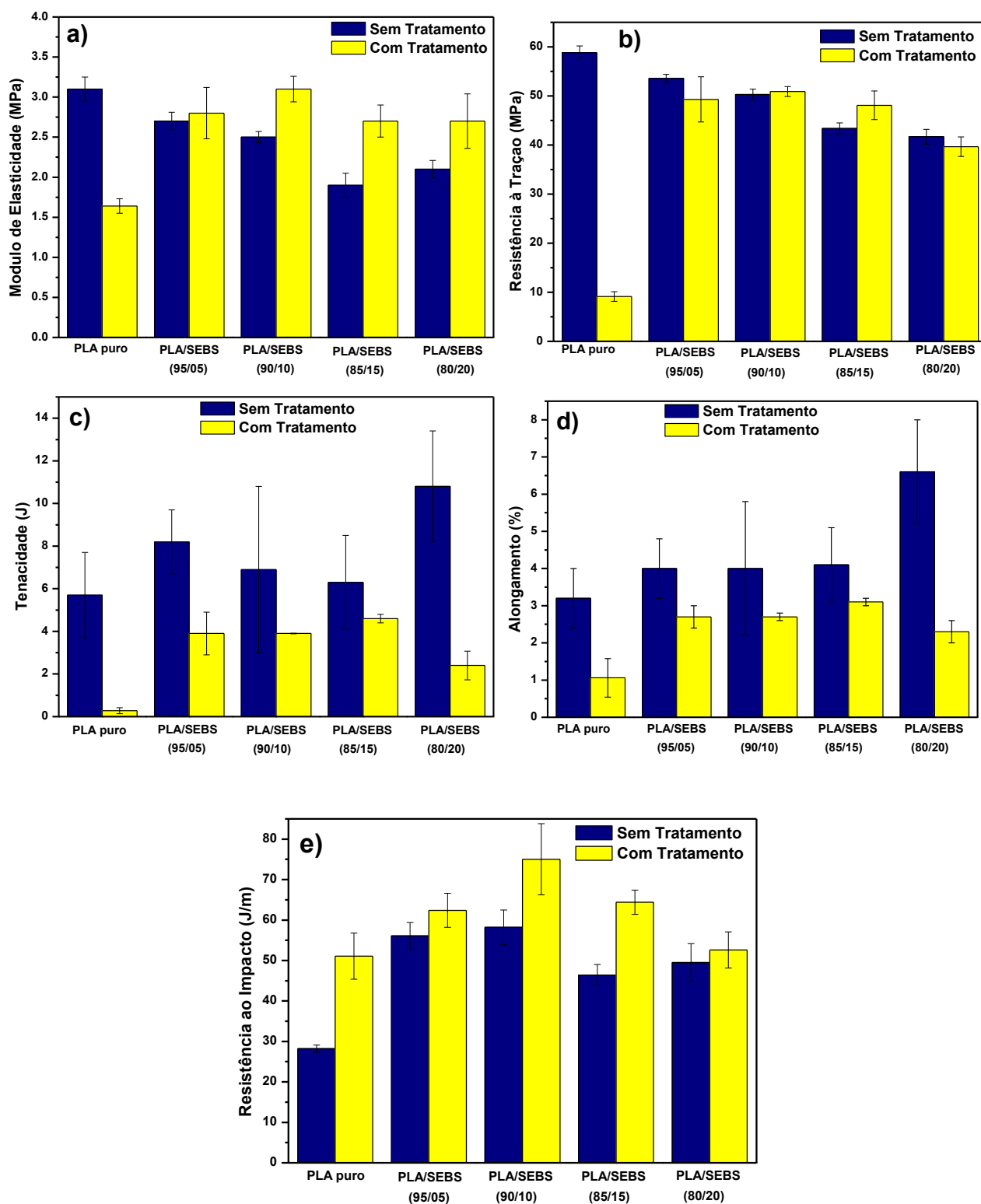


Figura 29 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo diferentes concentrações de SEBS: (a) módulo elástico, (b) resistência à tração, (c) tenacidade, (d) alongamento e (e) resistência ao impacto sem tratamento e com tratamento térmico.

4.2.0. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades mecânicas das blendas em geral dependem da morfologia resultante do processamento. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na superfície de fratura de corpos de prova moldados por injeção, após o ensaio de impacto. A Figura 30 ilustra as análises da superfície de fratura das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS, sem tratamento, numa ampliação de 2000X. Na Figura 30, observam-se partículas dispersas e com formas alongadas de SEBS na matriz de PLA, morfologia característica de blendas imiscíveis. Aparentemente os materiais apresentam alguma afinidade entre si, conforme se observa na interface entre a fase da matriz de PLA e muitas partículas da fase dispersa de SEBS que apresentam adesão. Provavelmente é devido às interações e/ou emaranhados existentes na interface entre o SEBS com o PLA. Por outro lado, também se observa alguns orifícios na superfície de fratura, o que pode ser devido a partículas de SEBS arrancadas durante o ensaio de impacto e/ou porosidade proveniente de gases aprisionados durante o processo. Com o aumento da concentração do copolímero observa-se aumento do tamanho médio das partículas, provavelmente devido à ocorrência de coalescência. Segundo (Walker e Collyer, 1994) o mecanismo de tenacificação por crazing é mais favorecido quando o tamanho médio de partícula atinge um valor crítico. Logo, pode-se inferir que a diminuição da resistência ao impacto nas concentrações acima de 15% pode está relacionado com o tamanho médio obtido está acima do valor crítico. As fotomicrografias com aumentos de 500x, 1000x, 2000x, 3000x, 5000x e 10.0kx seguem nos apêndices S e T.

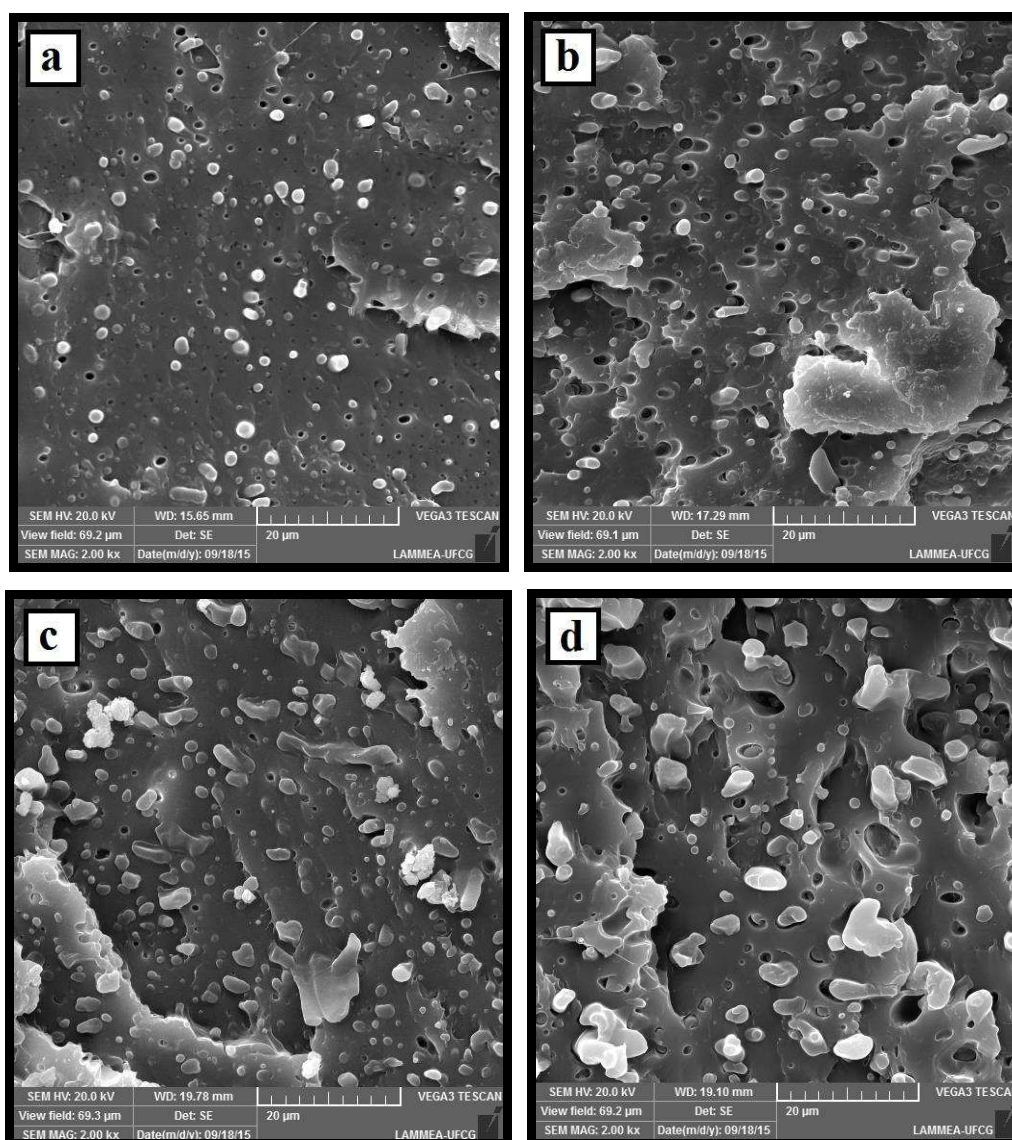


Figura 30 - Fotomicrográficas das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (95/05) (a), PLA/SEBS (90/10) (b), PLA/SEBS (85/15) (c) e PLA/SEBS (80/20) (d) sem tratamento térmico.

A Figura 31 ilustra as fotomicrografias obtidas das superfícies de fratura dos corpos de prova das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS, após tratamento térmico de recozimento, numa ampliação de 2000X. Em geral, pode-se observar um refinamento no tamanho médio das partículas dispersas de SEBS que influenciou nas propriedades mecânicas sob tração e de resistência ao impacto das blendas. A influência do recozimento nas propriedades sob tração das blendas, provavelmente está associada à combinação da cristalização da matriz com o

refinamento do tamanho médio da fase dispersa de SEBS e com prováveis interações entre as fases, já que as propriedades sob tração do PLA puro foram todas inferiores após o recozimento. Já a resistência ao impacto do PLA puro e das blendas após recozimento foi maior, sendo mais pronunciado para as blendas, o que pode ser devido ao refinamento da fase dispersa observado por MEV. Provavelmente este refinamento resultou num tamanho médio de partículas crítico que favoreceu o mecanismo de tenacificação por crazing.

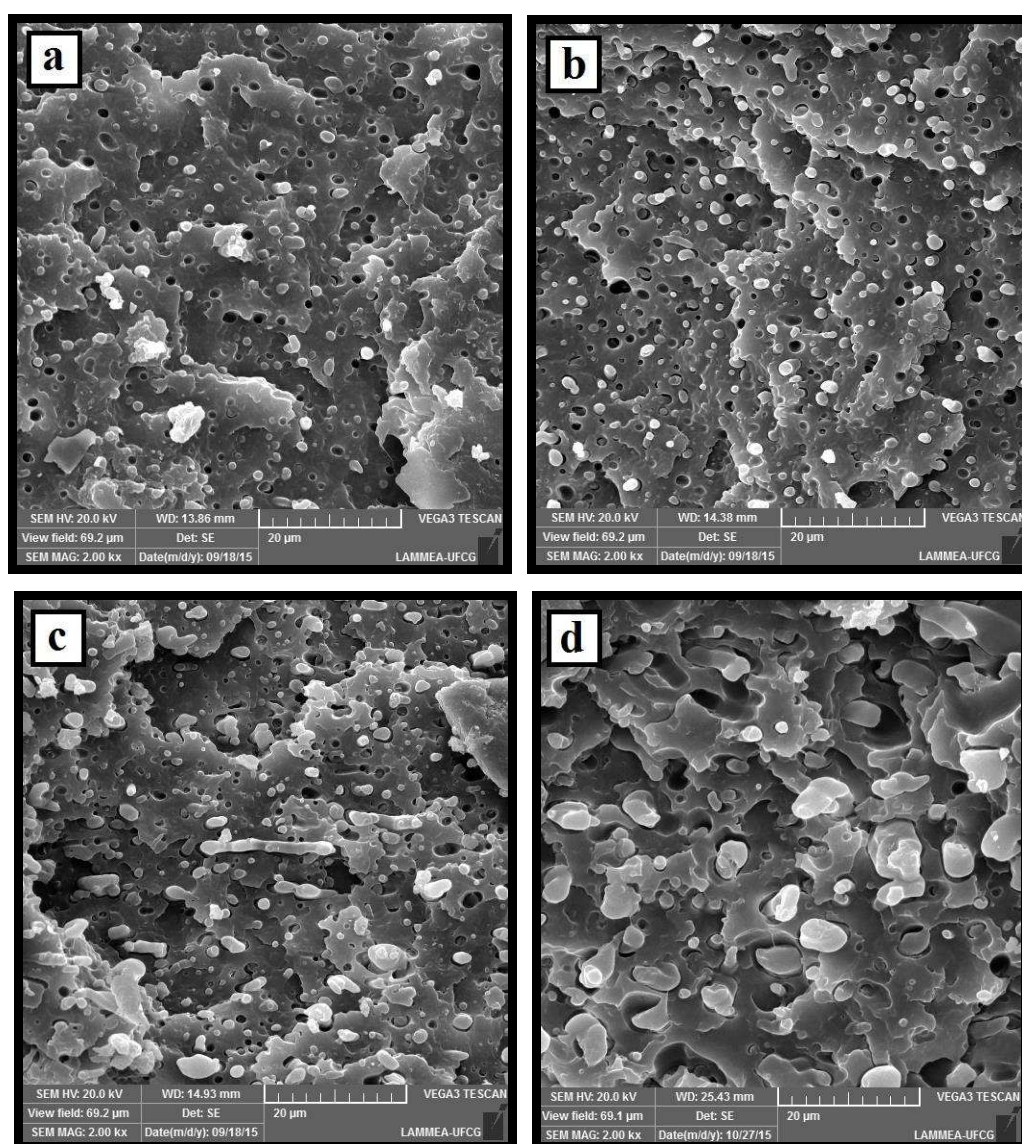


Figura 31 - Fotomicrográficas das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (95/05) (a), PLA/SEBS (90/10) (b), PLA/SEBS (85/15) (c) e PLA/SEBS (80/20) (d) com tratamento térmico.

5 CONCLUSÕES

- Os resultados de reometria de torque indicaram que as blendas apresentam maior estabilidade quando comparadas ao PLA puro.
- Em baixas frequências (reômetro oscilatório) o PLA e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento de fluido newtoniano, já as blendas contendo 15 e 20% apresentam um comportamento de fluido pseudoplástico.
- Observa-se também a presença de dois arcos distintos para todas as blendas, indicando que as fases de PLA e SEBS são imiscíveis. Verifica-se também que, para as blendas PLA/SEBS contendo 15 e 20% de SEBS, há uma mudança na inclinação das curvas. Esta mudança indica que as mesmas passam a apresentar um comportamento de pseudo-sólido.
- Nos padrões de DRX das amostras submetidas ao tratamento térmico de recozimento observa-se um pico intenso bem definido caracterizando cristalinidade considerável das amostras.
- As análises de DSC indicaram que ocorreu um pequeno deslocamento dos eventos T_g e T_{cc} (além de alargamento do pico) e do duplo pico de fusão (T_m). Com tratamento térmico ocorreu desaparecimento da T_{cc} do PLA. A T_g e o duplo pico de fusão foram deslocados para a direita, além dos picos de fusão ficar mais intensos.
- Em geral, os resultados de DMTA indicaram que o módulo de armazenamento (E') diminuiu com o teor de SEBS e com o tratamento térmico em toda faixa de temperatura. O módulo de perda (E'') foi deslocado para temperaturas mais baixas nas blendas e teve a intensidade reduzida com o tratamento térmico. Já para o fator de amortecimento ($\tan \delta$), a presença do SEBS e o tratamento térmico diminuíram a intensidade. Com o tratamento

térmico não houve aumento dos parâmetros E' , E'' e $(\tan \delta)$ na temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA.

- As amostras recozidas apresentaram valores de HDT mais elevados.
- Observou-se, em geral, um balanço de propriedades mecânicas, no qual o módulo elástico e a resistência à tração tiveram uma pequena redução, já a tenacidade, alongamento e resistência ao impacto aumentaram significativamente;
- Os resultados de MEV mostraram que com o aumento da concentração do copolímero observa-se aumento do tamanho médio das partículas, provavelmente devido à ocorrência de coalescência. Pode-se concluir que a diminuição da resistência ao impacto nas concentrações acima de 15% pode está relacionado com o tamanho médio obtido está acima do valor crítico.
- Os resultados de MEV após tratamento térmico, pode-se observar um refinamento no tamanho médio das partículas dispersas de SEBS que influenciou nas propriedades mecânicas sob tração e de resistência ao impacto das blendas.
- A blenda estudada no presente trabalho apresenta propriedades comercialmente atrativas, contendo pequenas quantidades do copolímero sintético. O material desenvolvido advém, em sua maior proporção, de fontes renováveis, contribuindo assim, com o meio ambiente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito das variáveis de processamento na morfologia e propriedades do sistema PLA/SEBS;
- Analisar a morfologia das blendas de PLA/SEBS por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Avaliar o efeito do copolímero SEBS enxertado com diferentes grupos funcionais nas propriedades do sistema PLA/SEBS-grupo funcional;

7 REFERÊNCIAS

AFRIFAH, K. A.; MATUANA, L. M. Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.295, n.9, p.802–811, 2010.

AGHJEH, R. M.; ASADI, V.; MEHDIJABBAR, P.; KHONAKDAR, A. H.; JAFARI, H. S. Application of linear rheology in determination of nanoclay localization in PLA/EVA/Clay nanocomposites: Correlation with microstructure and thermal properties. **Composites**, v. 86, p.273–284, 2016.

AGRAWAL, P.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Blendas de PA6/ PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com PA6 por reometria do torque. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 1-10, 2009.

ANDERSON, K.; SCHRECK, K.; HILLMYER, M. TOUGHENING POLYLACTIDE. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 85-108, 2008.

Araújo, J. P. Avaliação da reatividade entre o biopolímero poli(ácido láctico) (PLA) e o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) e do efeito da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia da blenda PLA/PEgAA.2015. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-Paraíba.

AURAS, R. A.; LIM, L. T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. **Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; IMRAN, M.; WAHIT, M.U. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposite: A Short Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, P.175-192, 2012.

BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W.; RAY, P. **Polymer grafting and crosslinking**. Wiley Online Library, 2009. ISBN 978-0-470-40465-2.

BIRESAW, G.; CARRIERE, C. J.; WILLETT, J. L. Interfacial adhesion in model bioblends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 1, p. 65-73, 2004.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyster/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F. Tenacificação do Biopolímero poli(ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila. 2011. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-Paraíba.

BRITO, G. F. Desenvolvimento de bioblenda de poli(ácido láctico)/polietileno compatibilizadas com copolímeros contendo grupos metacrilato de glicidila. 2014. 88f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-Paraíba.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Tenacificação do Poli (Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 2, p. 164-169, 2012.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2012. ISBN 9788521621249.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3 ed. São Paulo, 2010. ISBN 8588098105.

CANEVAROLO, S. V. Jr., Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Ed.Artliber ABPOL, 2007. ISBN 85-88098-19-9.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116-125, 2010.

CARVALHO, A. P. A. Compatibilização in situ de blendas poliméricas a base de poliamida 6 e SEBS através da incorporação de SEBS funcionalizado com anidrido maleico. 2012. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso de Graduação em Tecnologia em Polímeros, do Centro Universitário Estadual da Zona Oeste-UEZO, Rio de Janeiro – RJ.

CHEN, Y.; ZOU, H; LIANG, M.; LIU, P. Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 3, p. 945–953, 2013.

CHI, W. S.; HWANG, S.; LEE, S. J.; PARK, S.; BAE, Y. S.; RYU, D. Y.; KIM, J. H.; KIM, J. S. Mixed matrix membranes consisting of SEBS block copolymers and size-controlled ZIF-8 nanoparticles for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 479–488, 2015.

CUI, L.; WANG, Z. C.; ZHU, P. Tearing and Rheological Properties of Fully Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Poly (Ethylene Glutaric-Co-Terephthalate) Copolyester Blends. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, v. 52, n. 5, p. 674-684, 2013.

CUMKUR, E. A.; BAOUZ, T.; YILMAZER, U. Poly(lactic acid)– layered silicate nanocomposites : The effects of modifier and compatibilizer on the morphology and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42553, p. 1–12, 2015.

DI LORENZO, M. L.; OVYN, R.; MALINCONICO, M.; RUBINO, P.; GROHENS, Y. Peculiar crystallization kinetics of biodegradable poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends. **Polymer Engineering & Science**, p. 1-8, 2015.

DIL, E. J.; CARREAU, P. J.; FAVIS, B. D. Morphology , miscibility and continuity development in poly (lactic acid)/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Polymer**, v. 68, p. 202–212, 2015.

DJELLALI, S.; HADDAOUI, N.; SADOON, T.; BERGERET, A.; GROHENS, Y. Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. **Iranian Polymer Journal**, v. 22, n. 4, p. 245-257, 2013.

FENG, L.; BIAN, X.; CHEN, Z.; LI, G.; CHEN, X. Mechanical, aging, optical and rheological properties of toughening polylactide by melt blending with poly(ethylene glycol) based copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1591-1600, 2013.

FENG, Y.; HU, Y.; YIN, J.; ZHAO, G.; JIANG, W. High impact poly (lactic acid)/poly (ethylene octene) blends prepared by reactive blending. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 2, p. 389-396, 2012.

FENG, Y.; ZHAO, G.; YIN, J.; JIANG, W. Reactive compatibilization of high-impact poly (lactic acid)/ethylene copolymer blends catalyzed by N, N-dimethylstearylamine. **Polymer International**, 2013.

GUO, W.; TAO, J.; YANG, C.; SONG, C.; GENG, W.; LI, Q.; WANG, Y.; KONG, M.; WANG, S. Introduction of environmentally degradable parameters to evaluate the biodegradability of biodegradable polymers. **PloS one**, v. 7, n. 5, p. e38341, 2012.

HAQ, M.; BURGUEÑO, R.; MOHANTY, A. K.; MISKA, M. Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3344–3351, 2008.

HASHIMA, K.; NISHITSUJI, S.; INOUE, T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. **Polymer**, v. 51, n. 17, p. 3934–3939, ago. 2010.

HUA, H.; LILI, Y.; YUAN, Y.; XUE, Q.; FANGPING, C.; JIE, W.; CHANGSHENG, L. Preparation, Rheological Properties and Primary Cytocompatibility of TPU/PLA Blends as Biomedical Materials. **Journal of Wuhan University of Technology-Material Science**, v. 31, p. 211–218, 2016.

IMRE, B.; BEDŐ, D.; DOMJÁN, A.; SCHÖN, P.; VANCISO, PUKÁNSZKY, B. Structure, properties and interfacial interactions in poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3104–3113, out. 2013.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

JAŠO, V.; CVETINOV, M.; RAKIĆ, S.; PETROVIĆ, Z. S. Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, 2014.

JIANG, J.; SU, L.; ZHANG, K.; WU, G. Rubber-toughened PLA blends with low thermal expansion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 3993–4000, 2012.

JIANG, W.-R.; BAO, R.-Y.; YANG, W.; LIU, Z.-Y.; XIE, B.-H.; YANG, M.-B. Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly (ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride. **Materials & Design**, v. 59, p. 524-531, 2014.

KURUSU, R. S.; DEMARQUETTE, N. R. Blending and Morphology Control To Turn Hydrophobic SEBS Electrospun Mats Superhydrophilic. **Langmuir**, v.31, p. 5495-5503, 2015.

LASPRILLA, A. J.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L. Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices – A review. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 1, p. 321-328, 2012.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super toughened poly (lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. **Macromolecules**, v. 43, n. 14, p. 6058-6066, 2010.

LIN, L.; DENG, C.; LIN, G-P.; WANG, Y-Z. Super Toughened and High Heat-Resistant Poly (Lactic Acid) (PLA) - Based Blends by Enhancing Interfacial Bonding and PLA Phase Crystallization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.54, p. 5643-5655, 2015.

LIU, H.; ZHANG, J. Research progress in toughening modification of poly (lactic acid). **Journal of polymer science part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 15, p. 1051-1083, 2011.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v.73, n.4, p.429–442, 2008.

LUYT, A. S.; GASMI, S. Influence of blending and blend morphology on the thermal properties and crystallization behaviour of PLA and PCL in PLA/PCL blends. **Journal Material Science**, v.49, p.1–12, 2016.

Lv, Shanshan, Gu, Jiyu, Cao, Jun, Tan, Haiyan, Zhang, Yanhua et al. International Journal of Biological Macromolecules Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/ starch blends. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 297–303, 2015.

MA, P.; CAI, X.; ZHANG, Y.; WANG, S.; DONG, W.; CHEN, M.; LEMSTRA, P. J. In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 145-151, 2014.

MA, P.; HRISTOVA-BOGAERDS, D. G.; GOOSSENS, J. G. P.; SPOELSTRA, A. B.; ZHANG, Y; LEMSTRA, P. J. Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 1, p. 146-154, 2012.

MARTIN, O.; AVEROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209-6219, 2001.

MÉLO, T. J. A.; CARVALHO, L. H.; CALUMBY, R. B.; BRITO, K. G. Q.; D'ALMEIDA, J. R. M.; SPIETH, E. Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP / HIPS Compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 82–89, 2000.

MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 1, p. 81-142, 1999.

MOHAMED, A.; FINKENSTADT, V.L.; GORDON, S. H.; PALMQUIST, D. E. Thermal and Mechanical Properties of PCL / Gluten Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 2778-2790, 2010.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. Bioresource Technology An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8493–8501, 2010.

NOFAR, M.; MAANI, A.; SOJOUDI, H.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J. Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow. **Journal of Rheology**, v. 59, n. 2, p. 317-333, 2015.

ODENT, J.; LECLÈRE, P.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P. Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 914-922, 2013.

ODENT, J.; RAQUEZ, J. M.; LECLÈRE, P.; LAURO, F.; DUBOIS, P. Crystallization-induced toughness of rubber- modified polylactide: combined effects of biodegradable impact modifier and effective nucleating agent.

Polymer for Advanced Technologies, v. 26, p. 814-822, 2015.

OYAMA, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 747–751, 2009.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto. **Polímeros**, v. 24, p. 198–202, 2014.

PLUTA, M.; PIORKOWSKA, E. Tough and transparent blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol. **Polymer Testing**, v. 41, p. 209–218, 2015.

PLUTA, M.; JESZKA, J.; BOITEUX, G. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 7, p. 2819-2835, 2007.

PRACELLA, M.; HAQUE, M.; ALVAREZ, V. Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. **Polymers**, p. 554–574, 2010.

QI, R.; LUO, M.; HUANG, M. Synthesis of Styrene – Ethylene – Butylene – Styrene Triblock Copolymer- g -Polylactic Acid Copolymer and Its Potential Application as a Toughener for Polylactic Acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 2699-2706, 2011.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Progress in polymer science**, v. 35, n. 3, p. 338-356, 2010.

RATHI, S.; CHEN, X.; COUGHLIN, E. B.; HSU, S. L.; GOLUB, C. S; TZIVANIS, M. J. Toughening semicrystalline poly (lactic acid) by morphology alteration. **Polymer**, v. 52, n. 19, p. 4184-4188, 2011.

REN, J. Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis , Modification , Processing. Springer, 2010. ISBN 9787302236016.

SHEN, G.; SHEN, H.; XIE, B.; YANG, W.; YANG, M. Crystallization and Fracture Behaviors of High-Density Polyethylene / Linear Low-Density Polyethylene Blends: the Influence of Short-Chain Branching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, p. 2103–2111, 2013.

SPERANZA, V.; DE MEO, A.; PANTANI, R. Thermal and Hydrolytic Degradation Kinetics of PLA in the Molten State. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 37-41, 2014.

TIGGEMANN, H. M. Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de um Elastômero Termoplástico. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre-RS.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. Springer Reference, 2014.

WALKER I.; COLLYER, A.A. Rubber toughening mechanisms in polymeric materials. In: Collyer, A. A. **Rubber toughened engineering plastics**. Londres: Chapman & Hall, 1994. p.29-56.

WANG, J.; LESSARD, B. H.; MARIC, M.; FAVIS, B. D. Hierarchically porous polymeric materials from ternary polymer blends. **Polymer**, v. 55, n. 16, p. 3461–3467, 2014.

WU, C.-P.; WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y. Influence of asymmetric ratio of polystyrene-block-poly (methyl methacrylate) block copolymer on the crystallization rate of PLA. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 160-169, 2015.

WU, M.; WU, Z.; WANG, K.; ZHANG, Q.; FU, Q. Simultaneous the thermodynamics favorable compatibility and morphology to achieve excellent comprehensive mechanics in PLA/OBC blend. **Polymer**, v. 55, n. 24, p. 6409-6417, 2014.

ZANELA, J.; REIS, M. O.; DIAS, A. P. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 326–329, 2015.

ZHANG, X.; LI, Y.; HAN, L.; HAN, C.; XU, K.; ZHOU, C.; ZHANG, M.; DONG, L. Improvement in toughness and crystallization of poly (L-lactic acid) by melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 12, p. 2498-2508, 2013.

ZHAO, Y. Q.; CHEN, F. Q.; WU, Z. H.; FENG, Y. H.; QU, J. P. Morphology, mechanical, and rheological properties of poly (lactic acid)/ethylene acrylic acid copolymer blends processing via vane extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 8, 2014.

ZEMBOUAI, I.; KACI, M.; BRUZAUD, S.; DUMAZERT, L.; BOURMAUD, A.; MAHLOUS, M.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; GROHENS, Y. Gamma irradiation effects on morphology and properties of PHBV/PLA blends in presence of compatibilizer and Cloisite 30B. **Polymer Testing**, v. 49, p. 29–37, 2016.

8 Apêndices

Apêndice A – Reômetro de Torque



Apêndice B – Reômetro Oscilatório sob cisalhamento dinâmico-oscilatório.



Apêndice C – Reômetro Capilar



Apêndice D – Difratorômetro de raio X



Apêndice E – Espectrômetro de Infravermelho



Apêndice F – Calorímetro Exploratório Diferencial

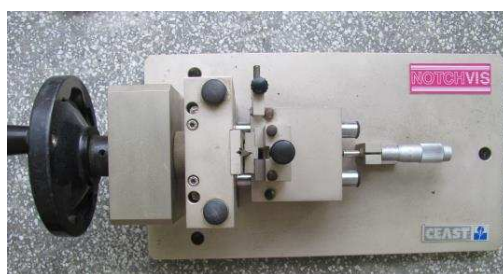
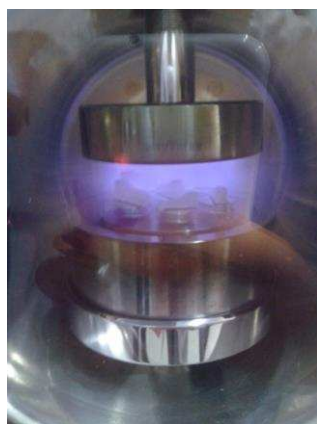


Apêndice G – Reômetro Oscilatório no modo DMTA

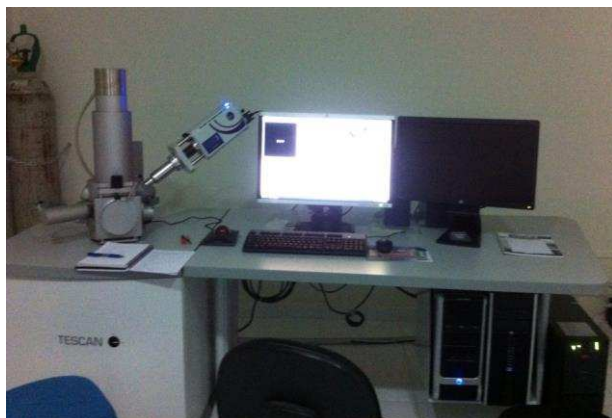


Apêndice H – Equipamento de HDT

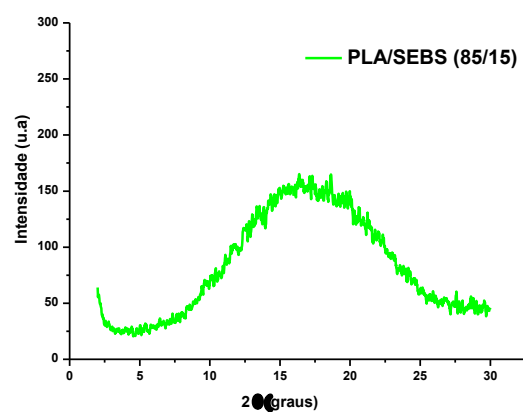
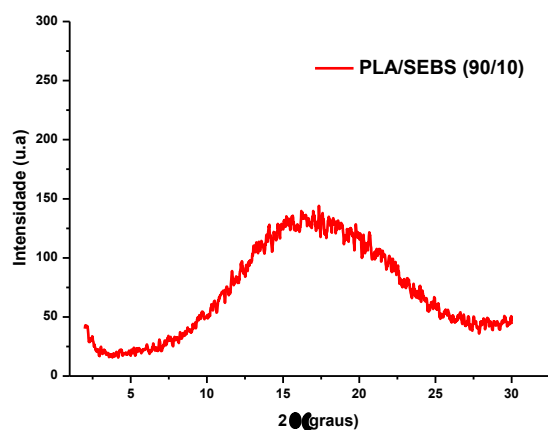
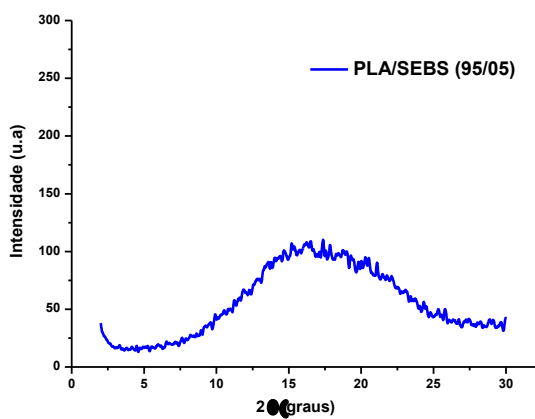
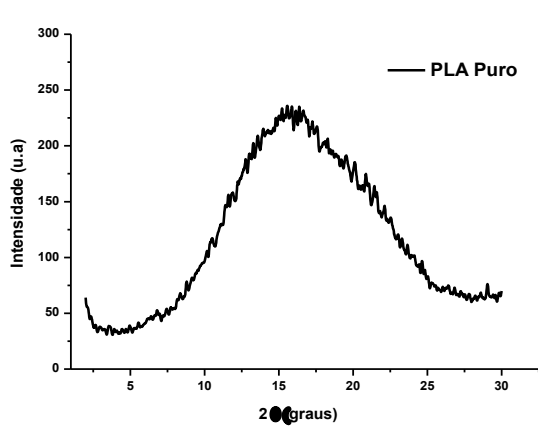


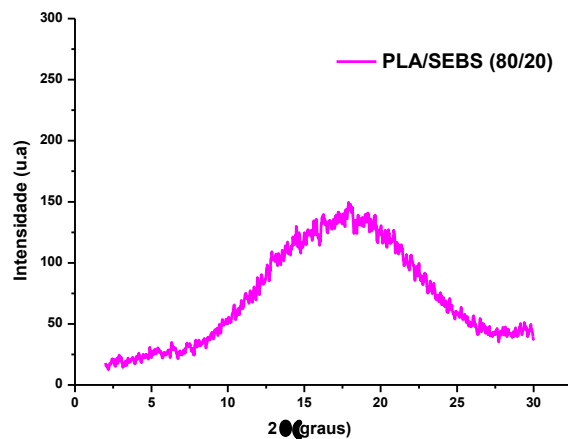
Apêndice I – Equipamento de Resistência à Tração**Apêndice J – Equipamento de Resistência ao Impacto e Entalhador****Apêndice K – Metalização das Amostras antes da análise por MEV**

Apêndice L – Microscópio Eletrônico de Varredura

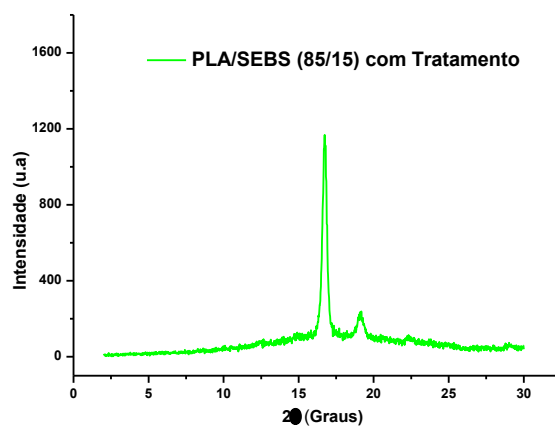
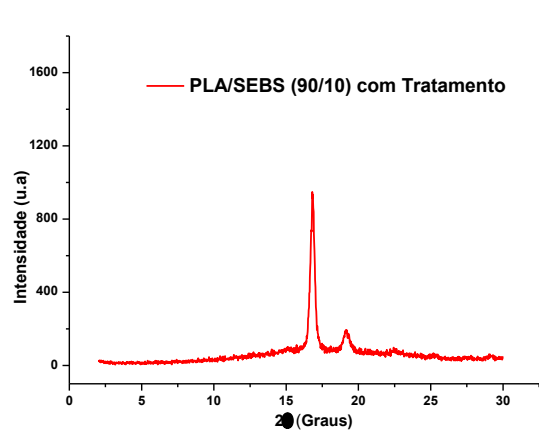
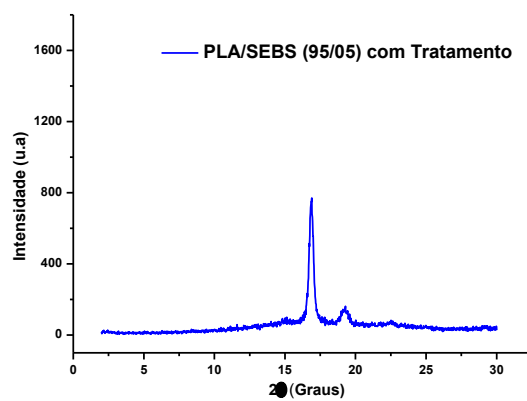
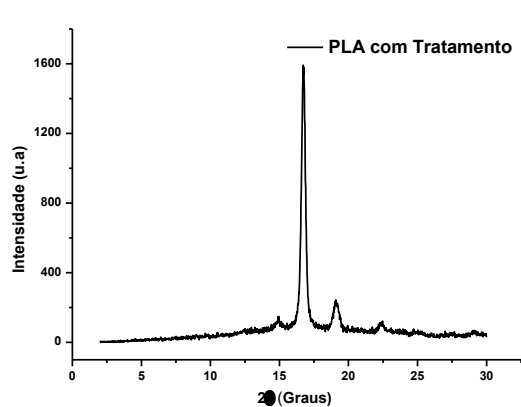


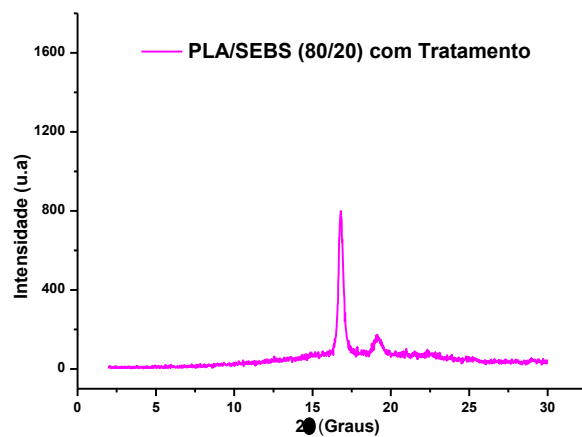
Apêndice M – Difratogramas do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS sem térmico.



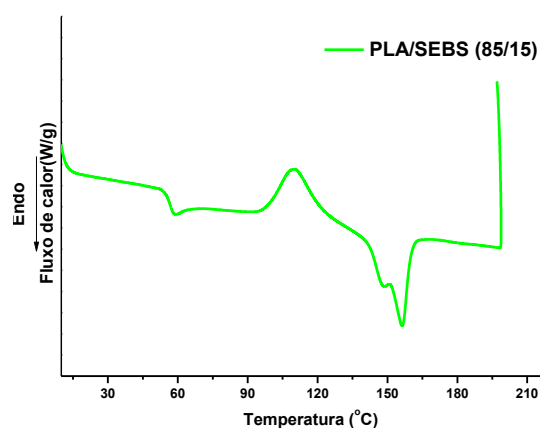
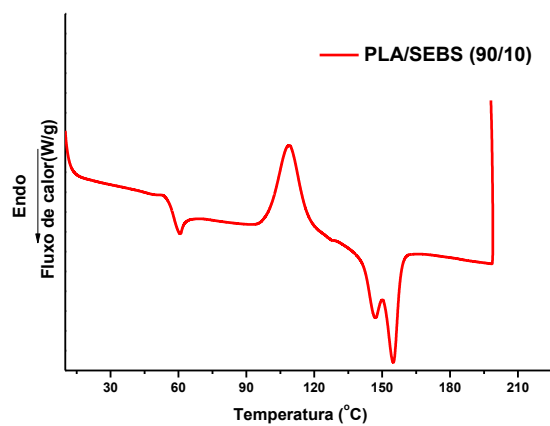
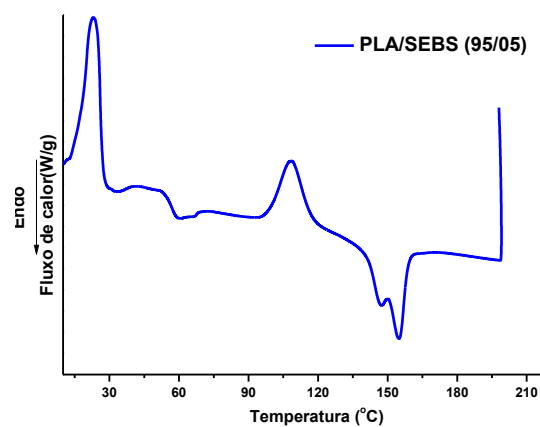
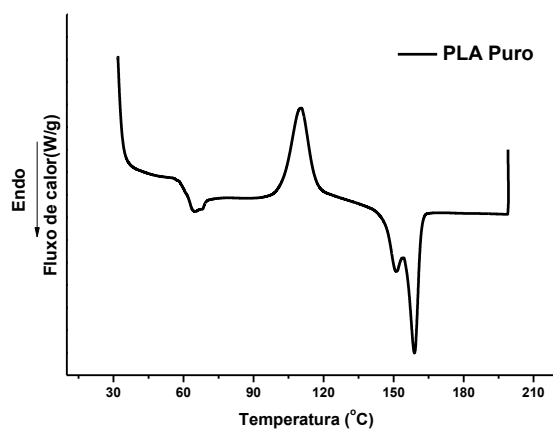


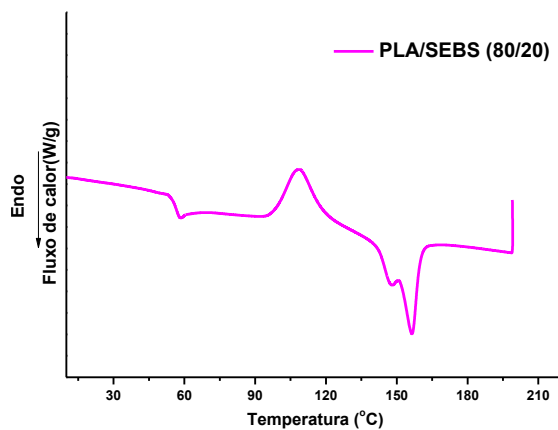
Apêndice N – Difratogramas do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS após tratamento térmico.



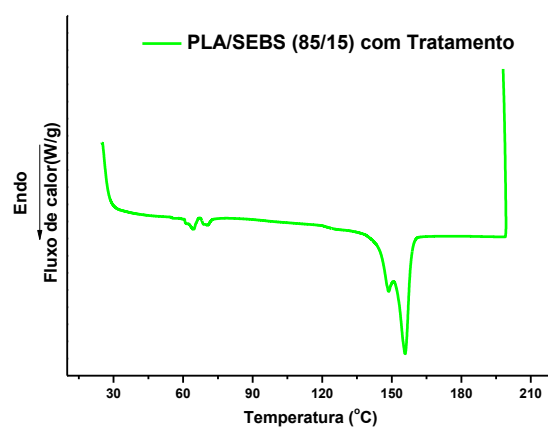
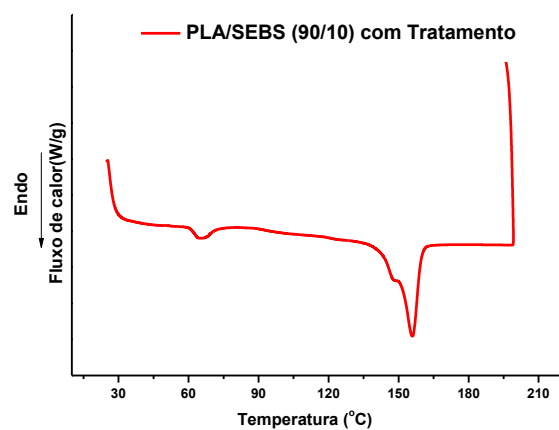
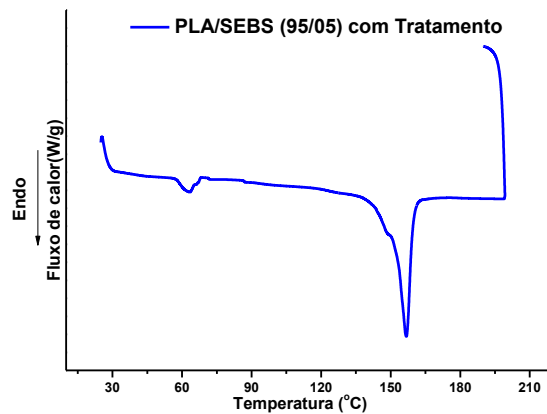
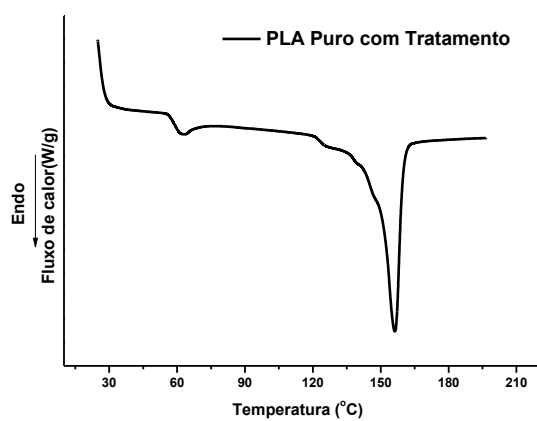


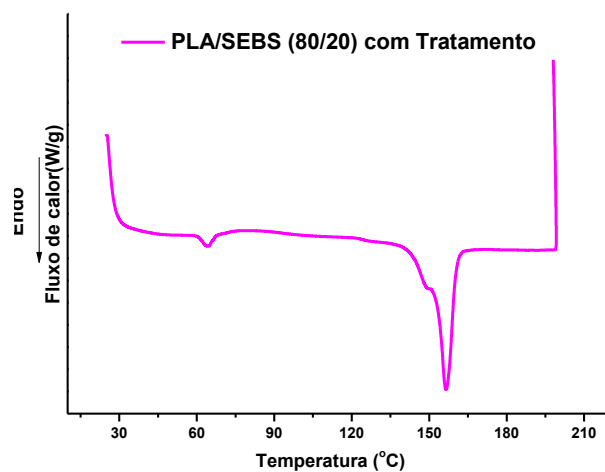
Apêndice O - Curvas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PLA puro e das blends de PLA/SEBS sem tratamento térmico.



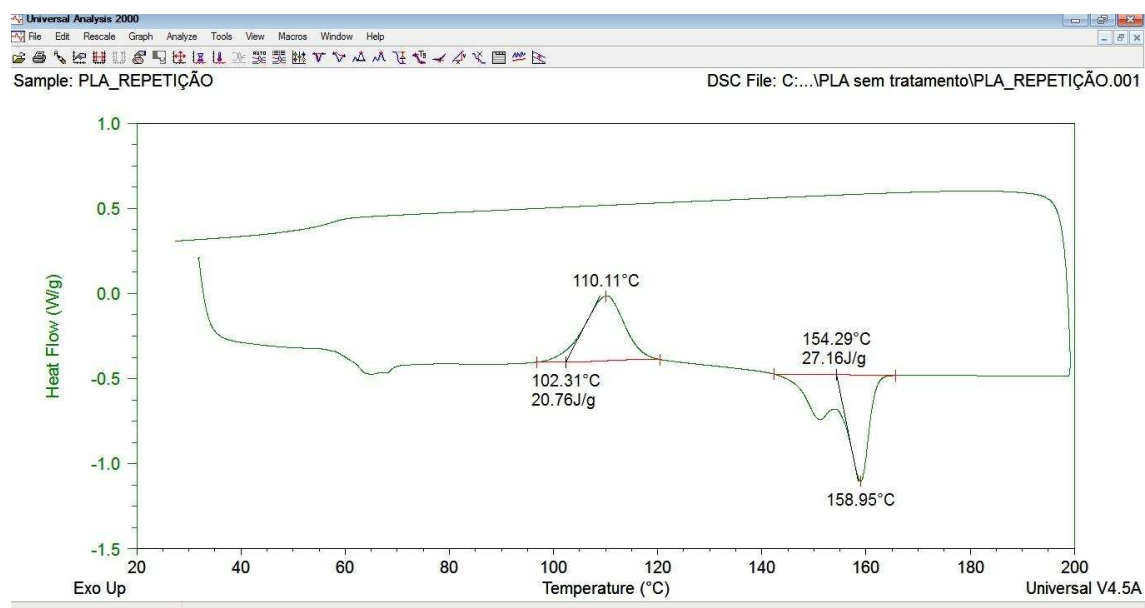


Apêndice P - Curvas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS com tratamento térmico.

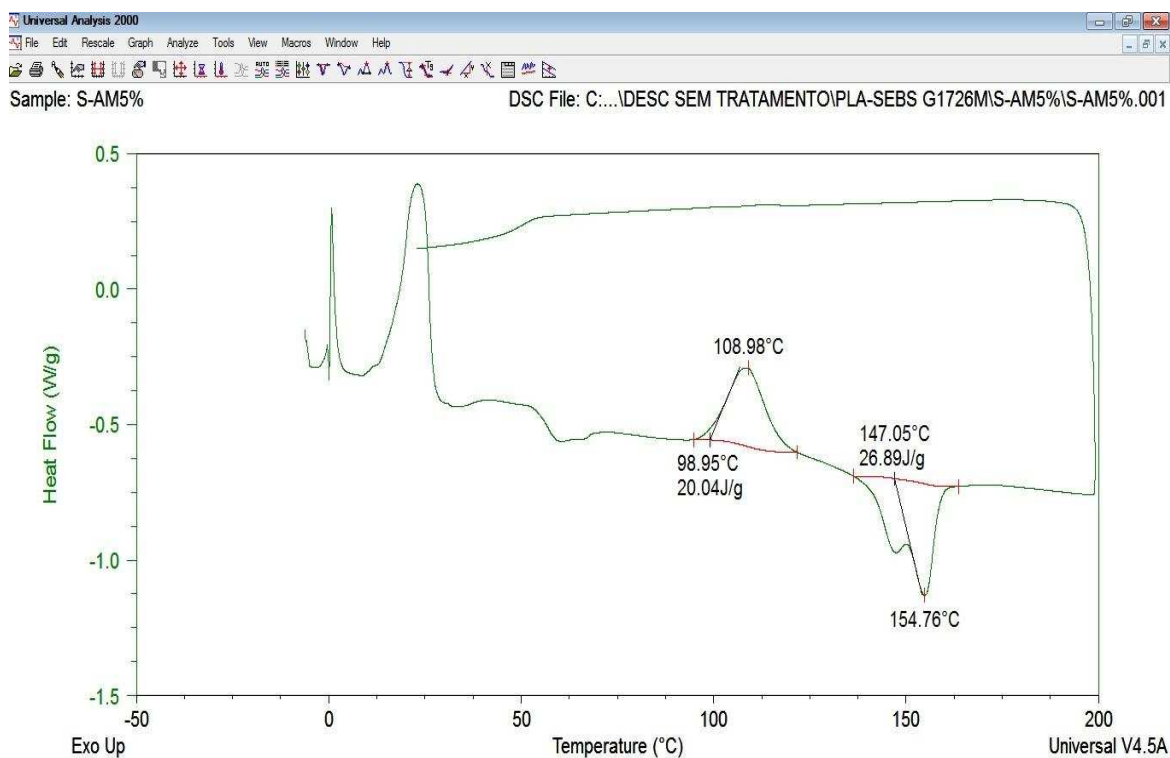




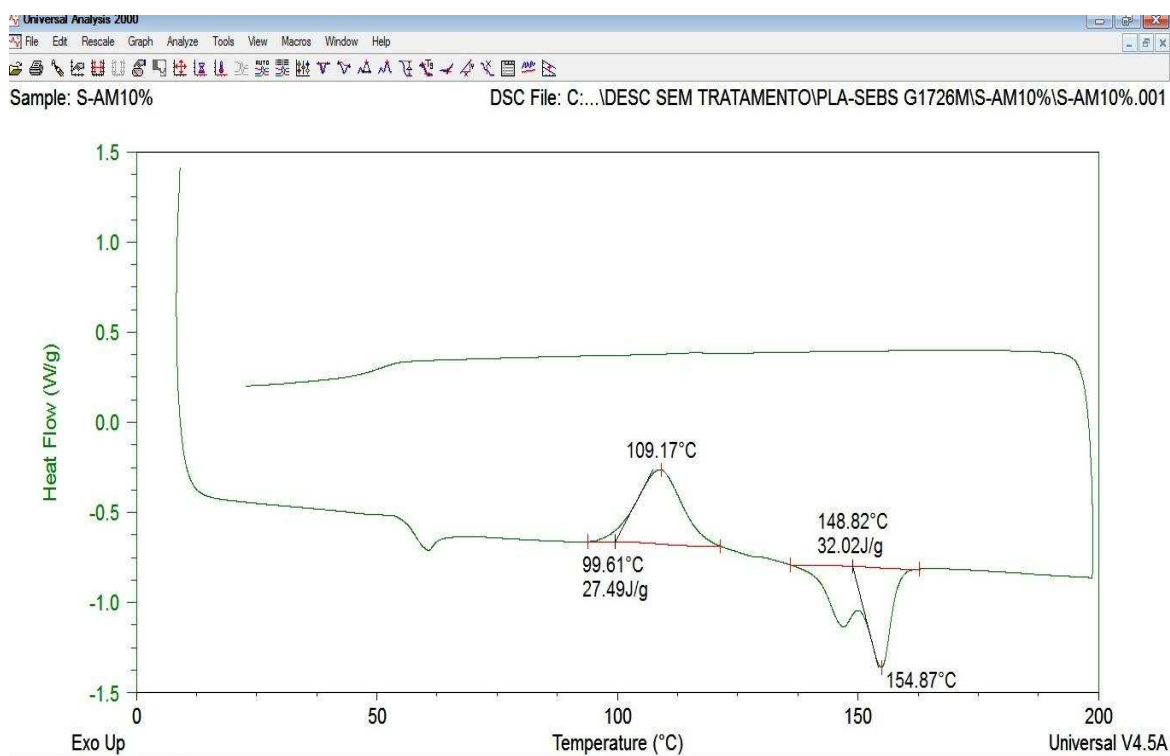
Apêndice Q - Curvas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS sem tratamento térmico.



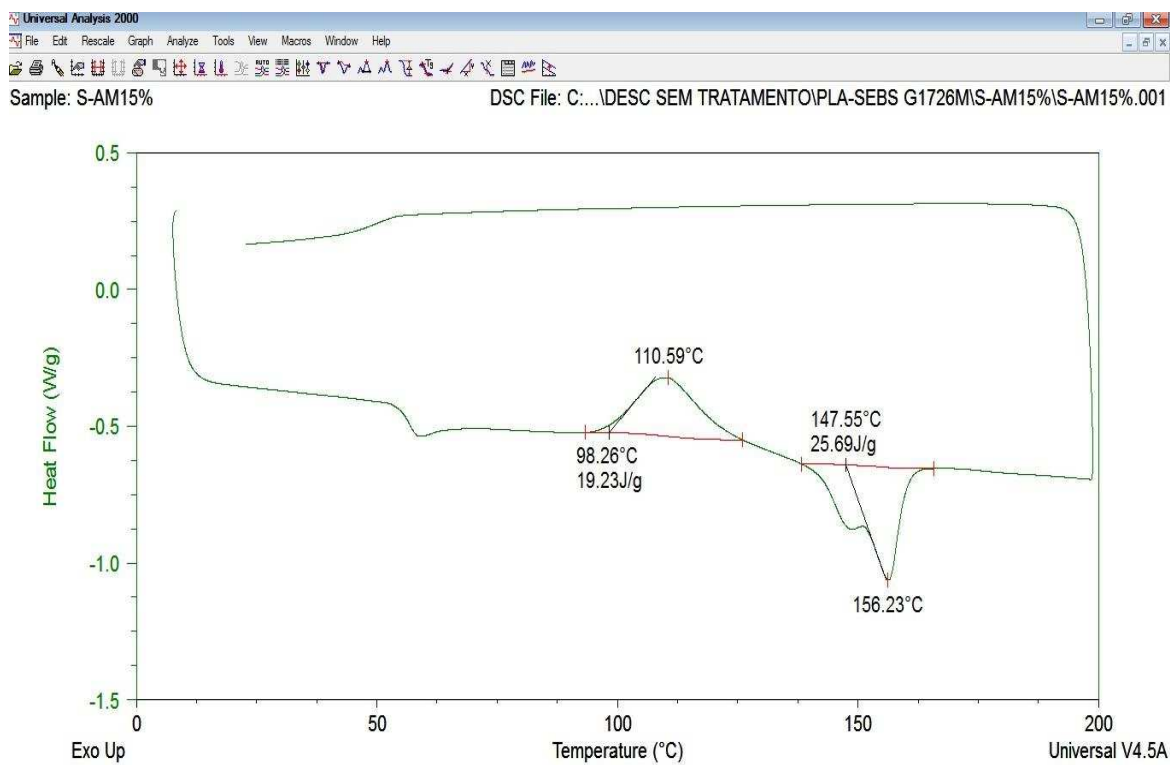
PLA Puro sem Tratamento Térmico



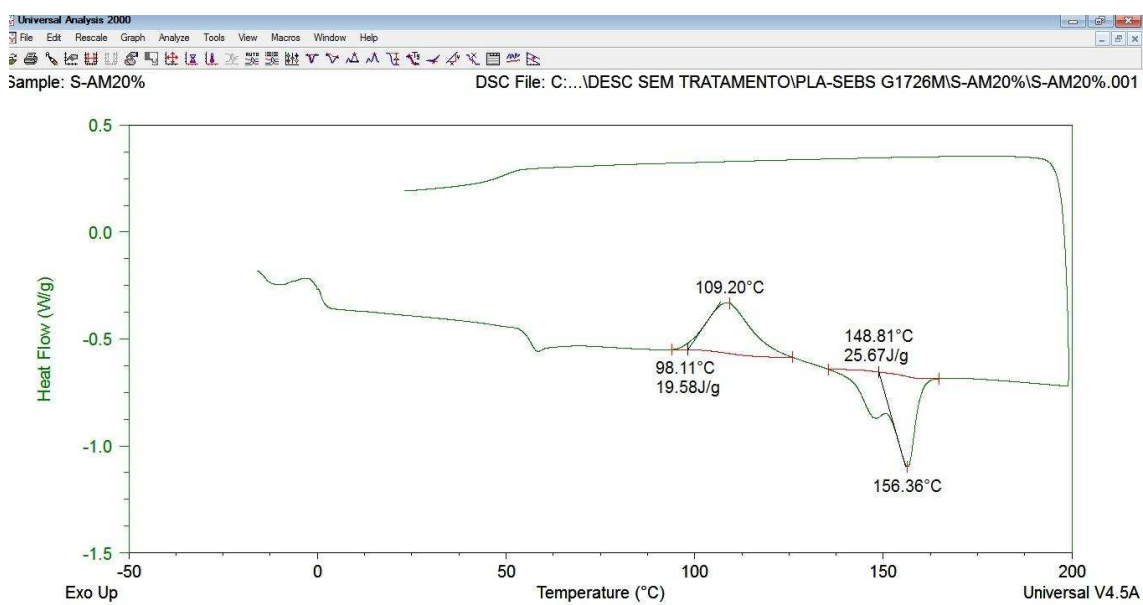
PLA/SEBS (95/05) sem Tratamento Térmico.



PLA/SEBS (90/10) sem Tratamento Térmico.

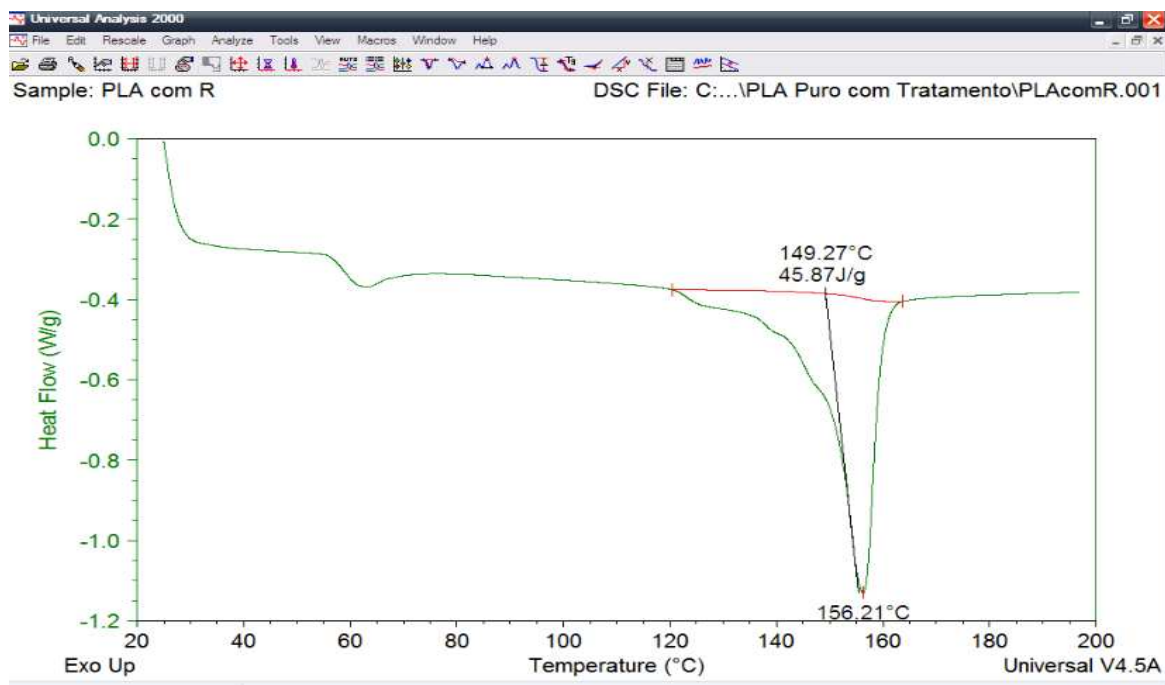


PLA/SEBS (85/15) sem Tratamento Térmico.

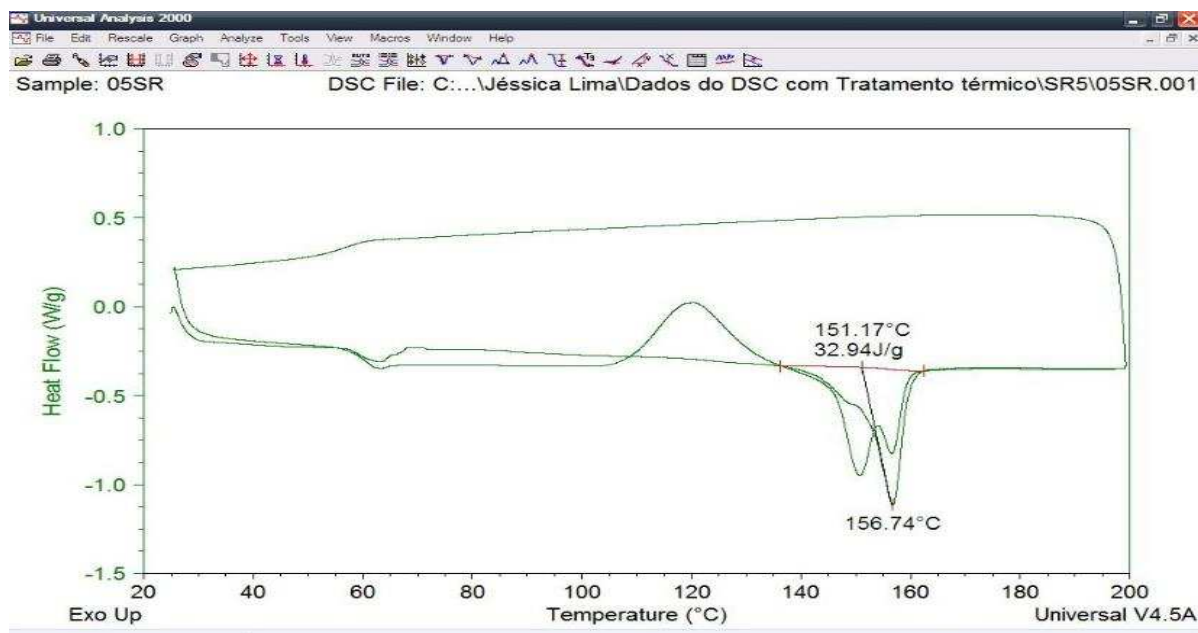


PLA/SEBS (80/20) sem Tratamento Térmico.

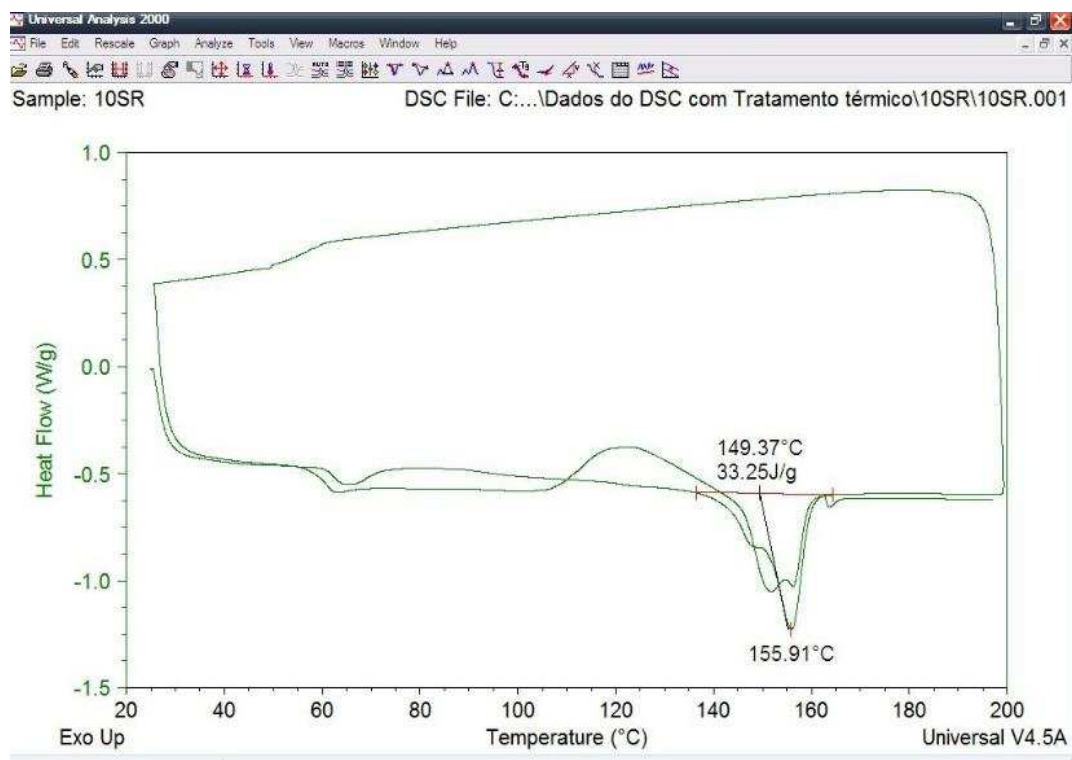
Apêndice R- Curvas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS com tratamento térmico.



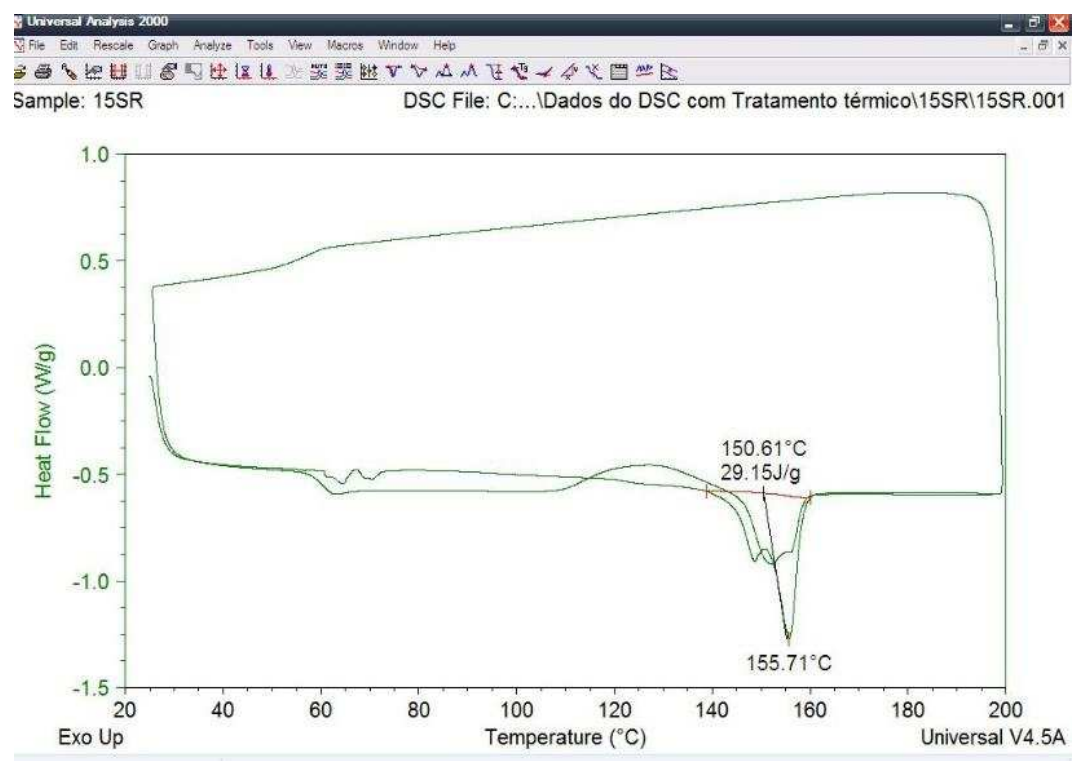
PLA Puro com Tratamento Térmico.



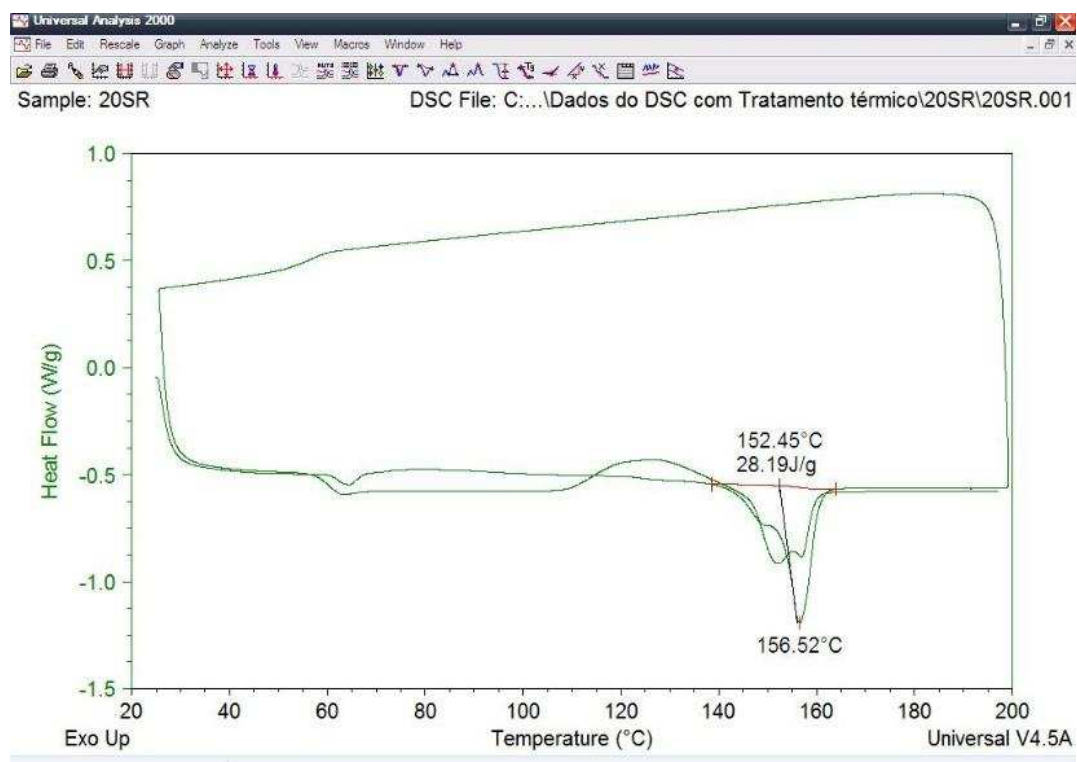
PLA/SEBS (95/05) com Tratamento Térmico.



PLA/SEBS (90/10) com Tratamento Térmico.

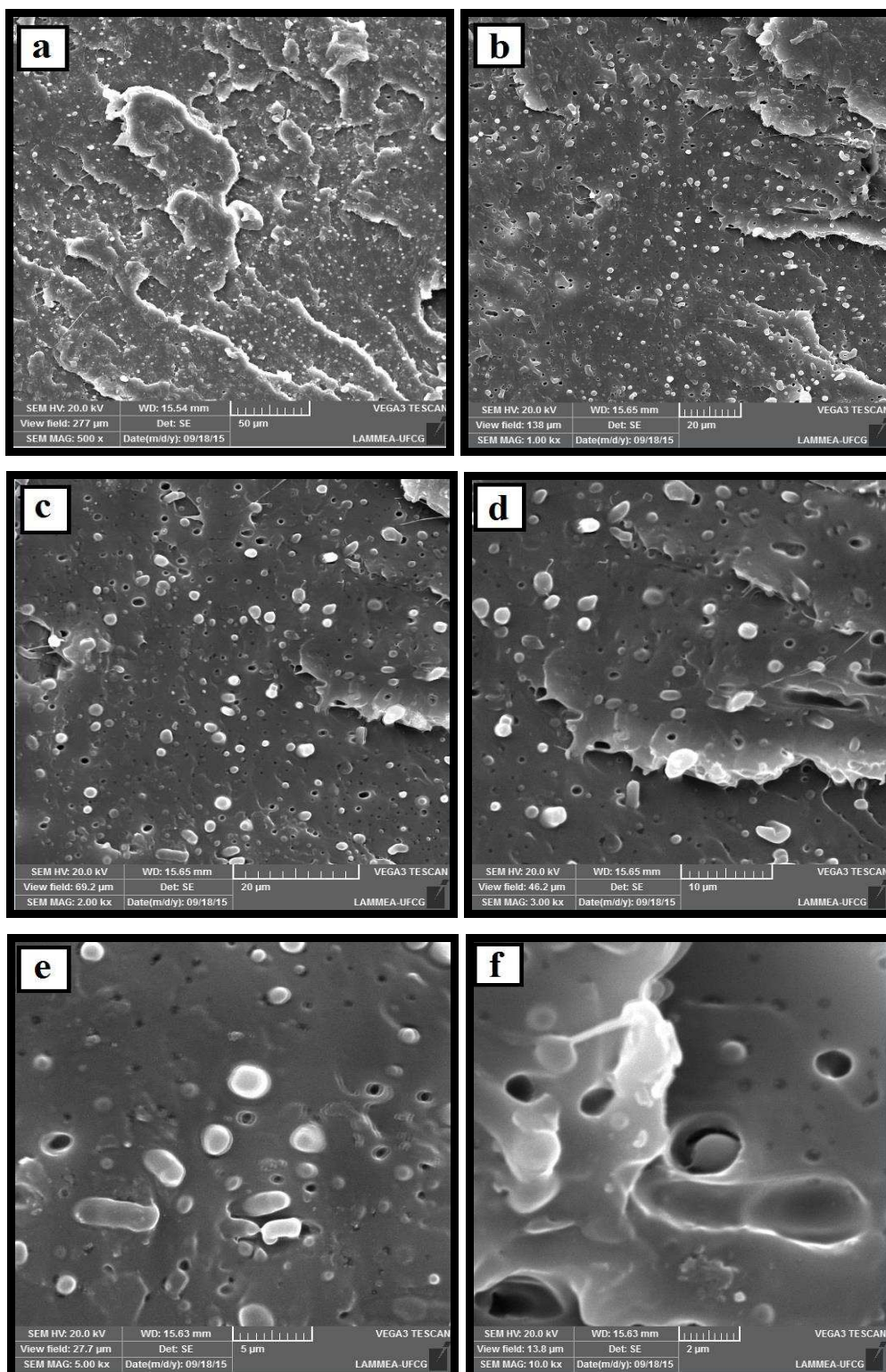


PLA/SEBS (85/15) com Tratamento Térmico.

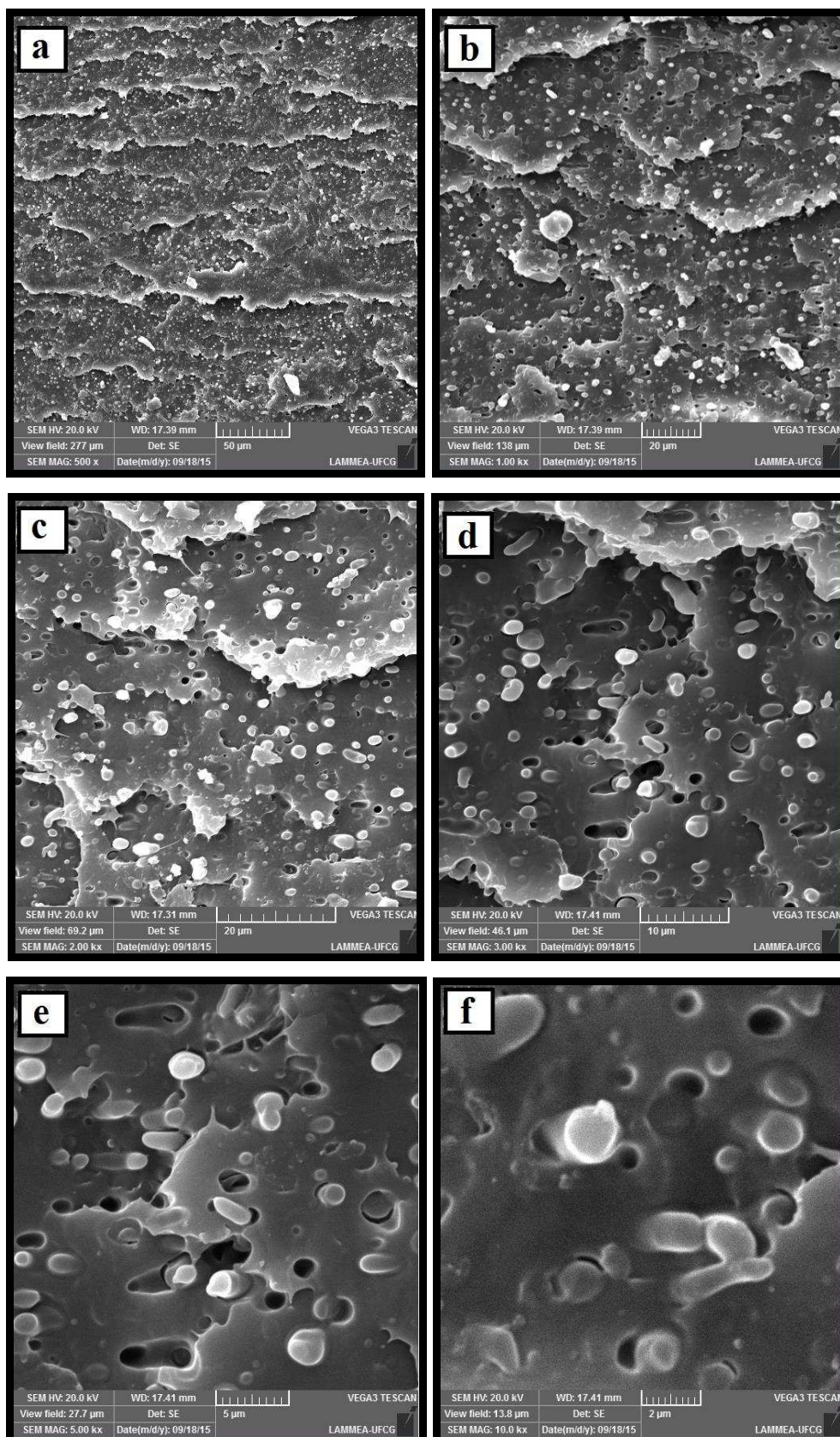


PLA/SEBS (80/20) com Tratamento Térmico.

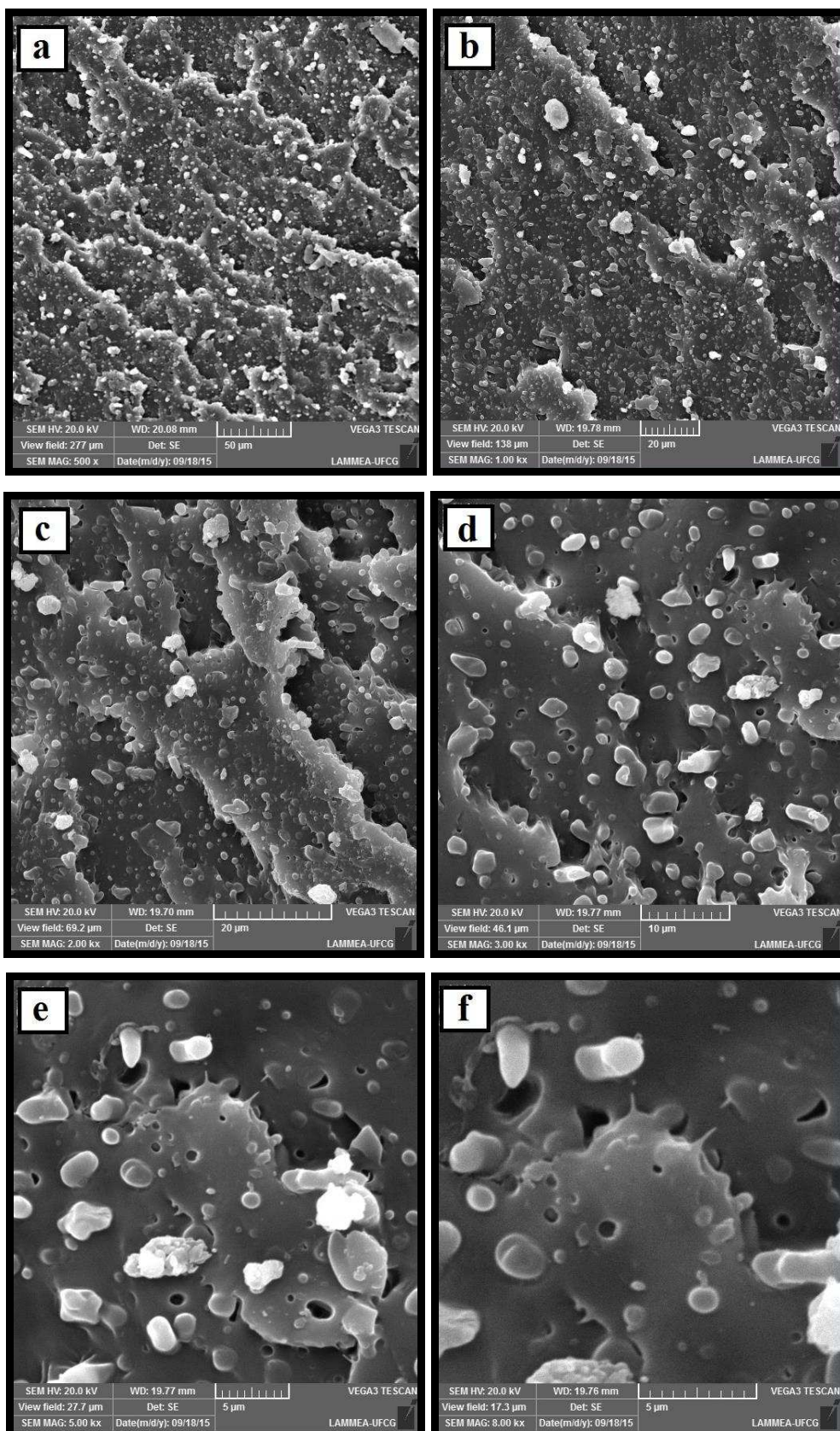
Apêndice S - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sem tratamento térmico.



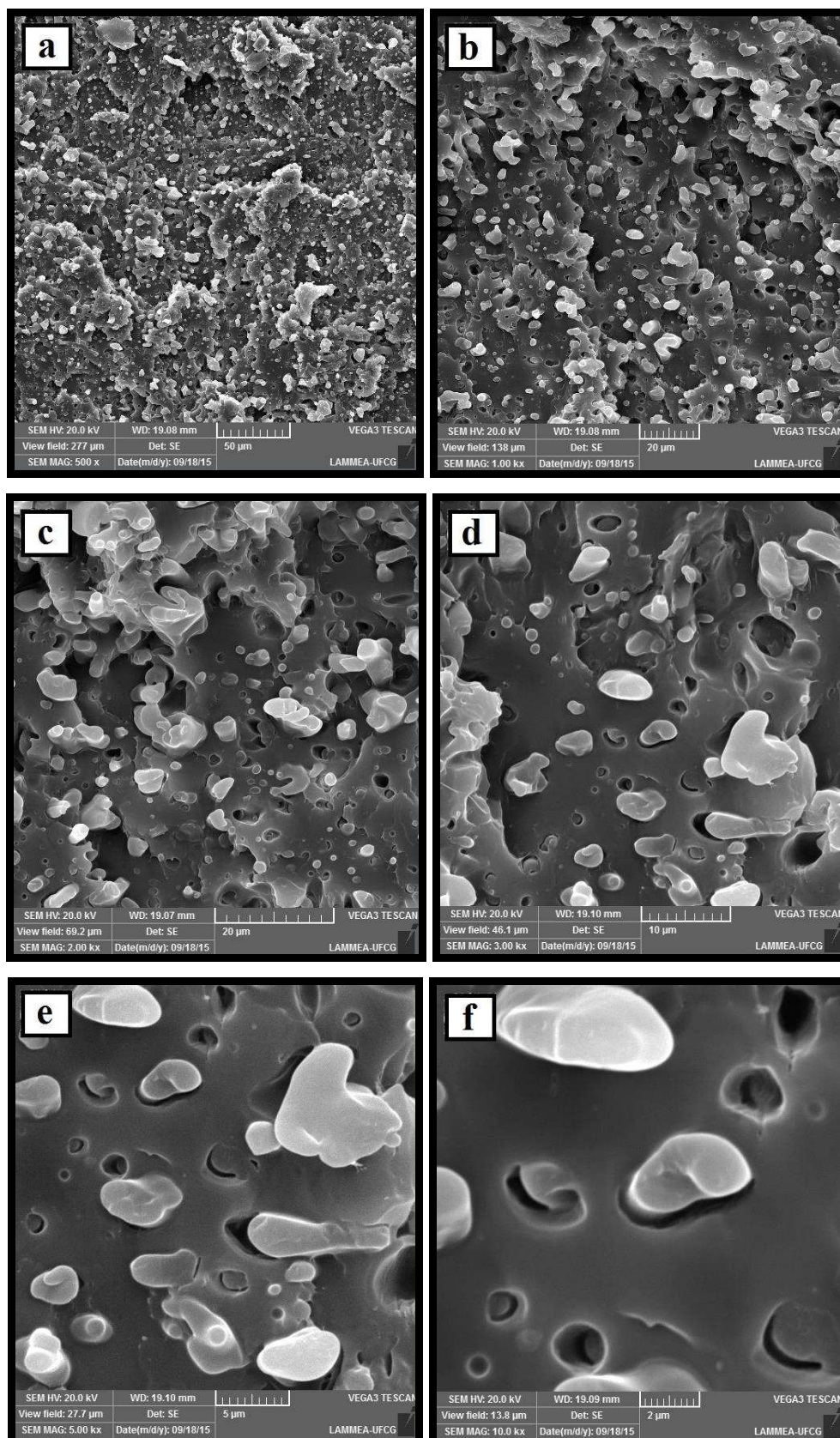
Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (95/05) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 10.0kx.



Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (90/10) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 10.0kx.

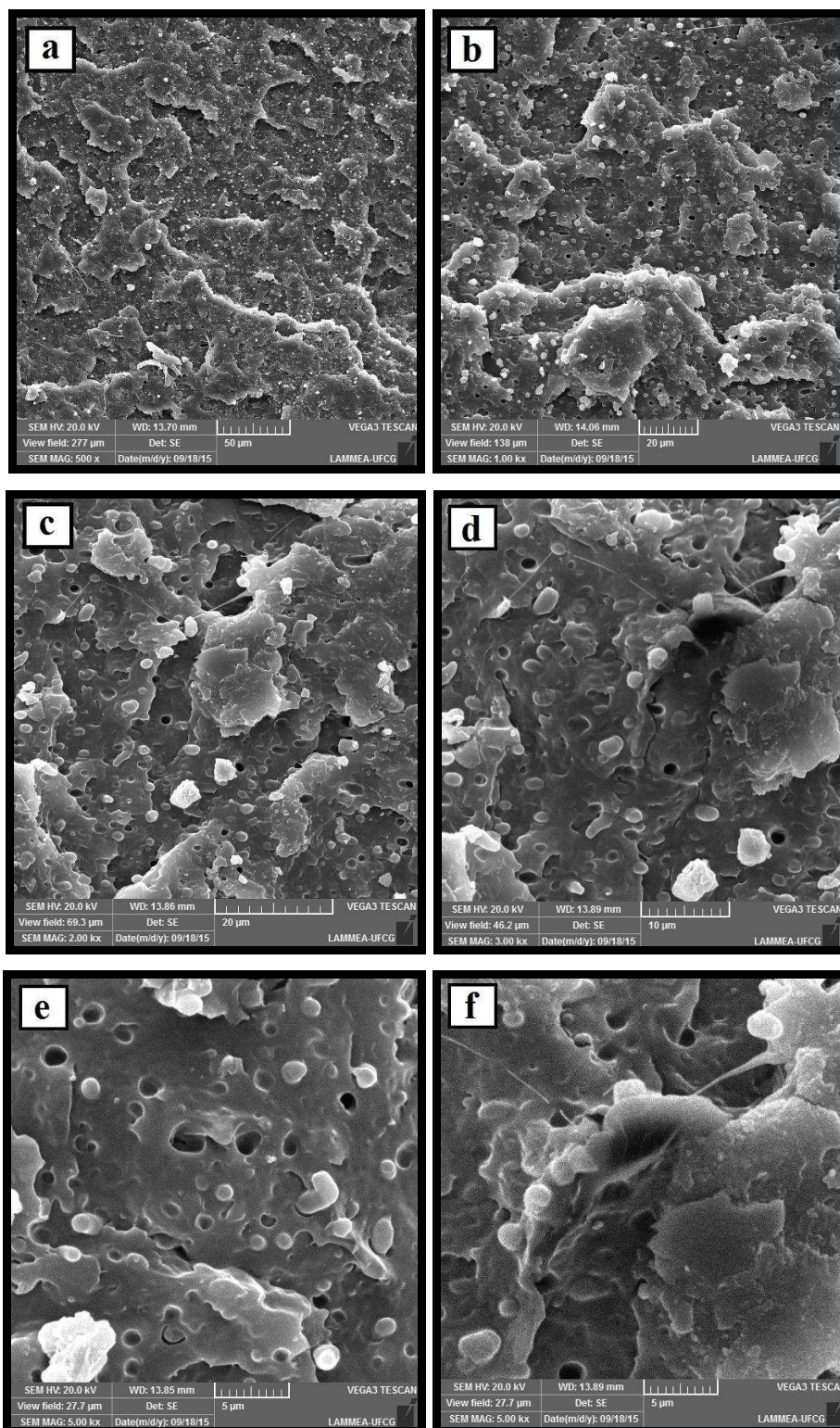


Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (85/15) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 8000x.

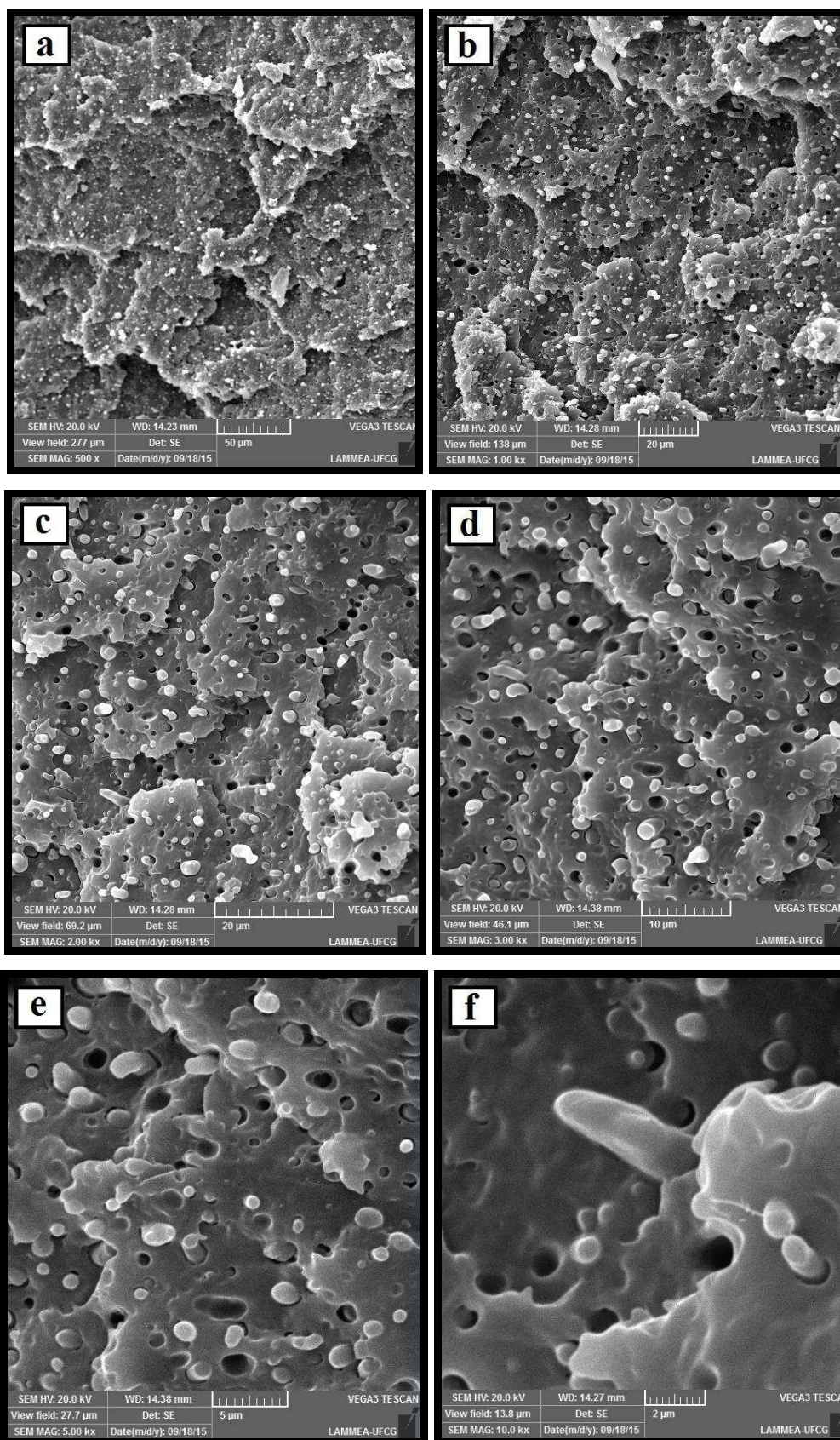


Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (80/20) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 10.0kx.

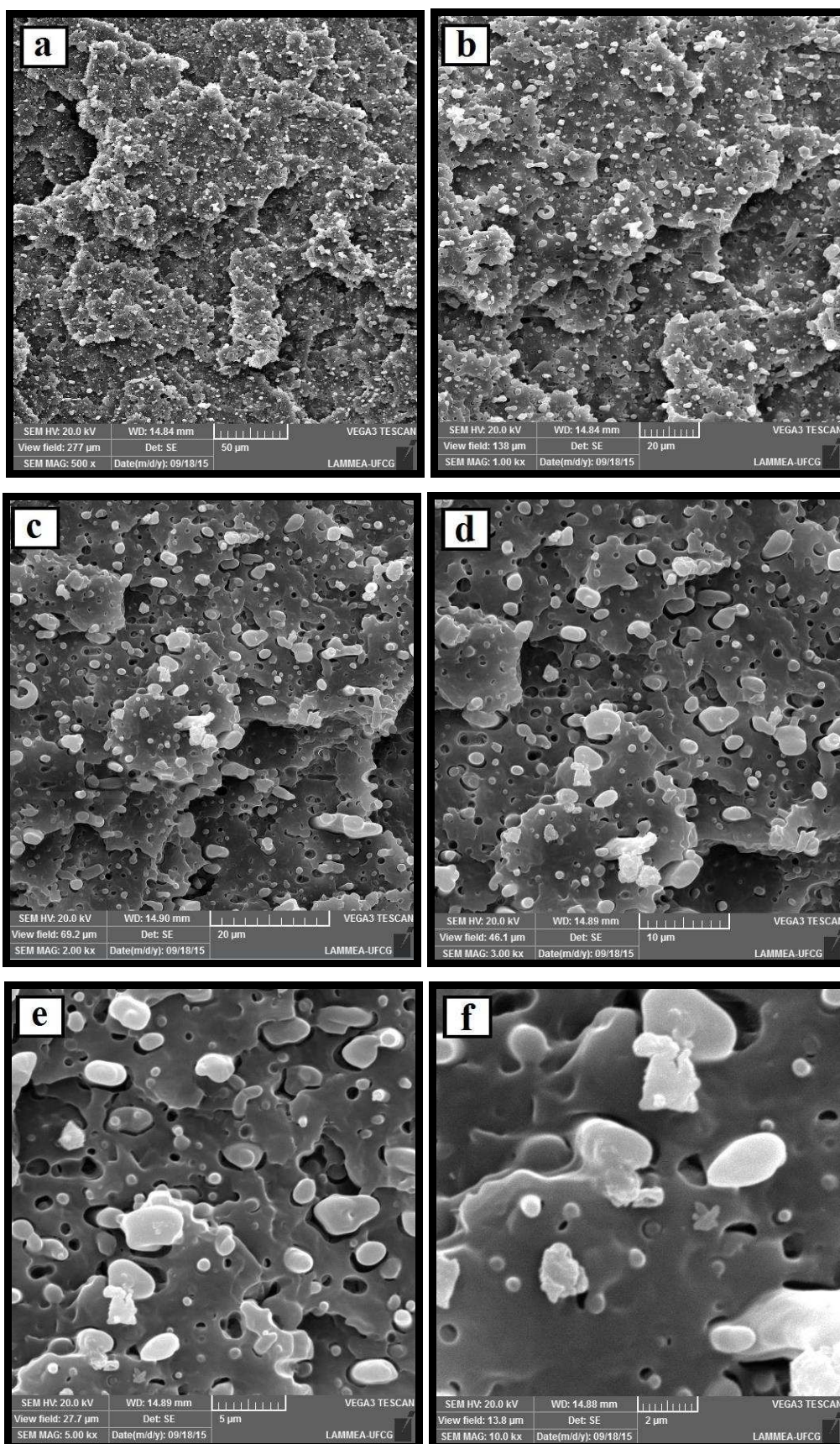
Apêndice T - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com tratamento térmico.



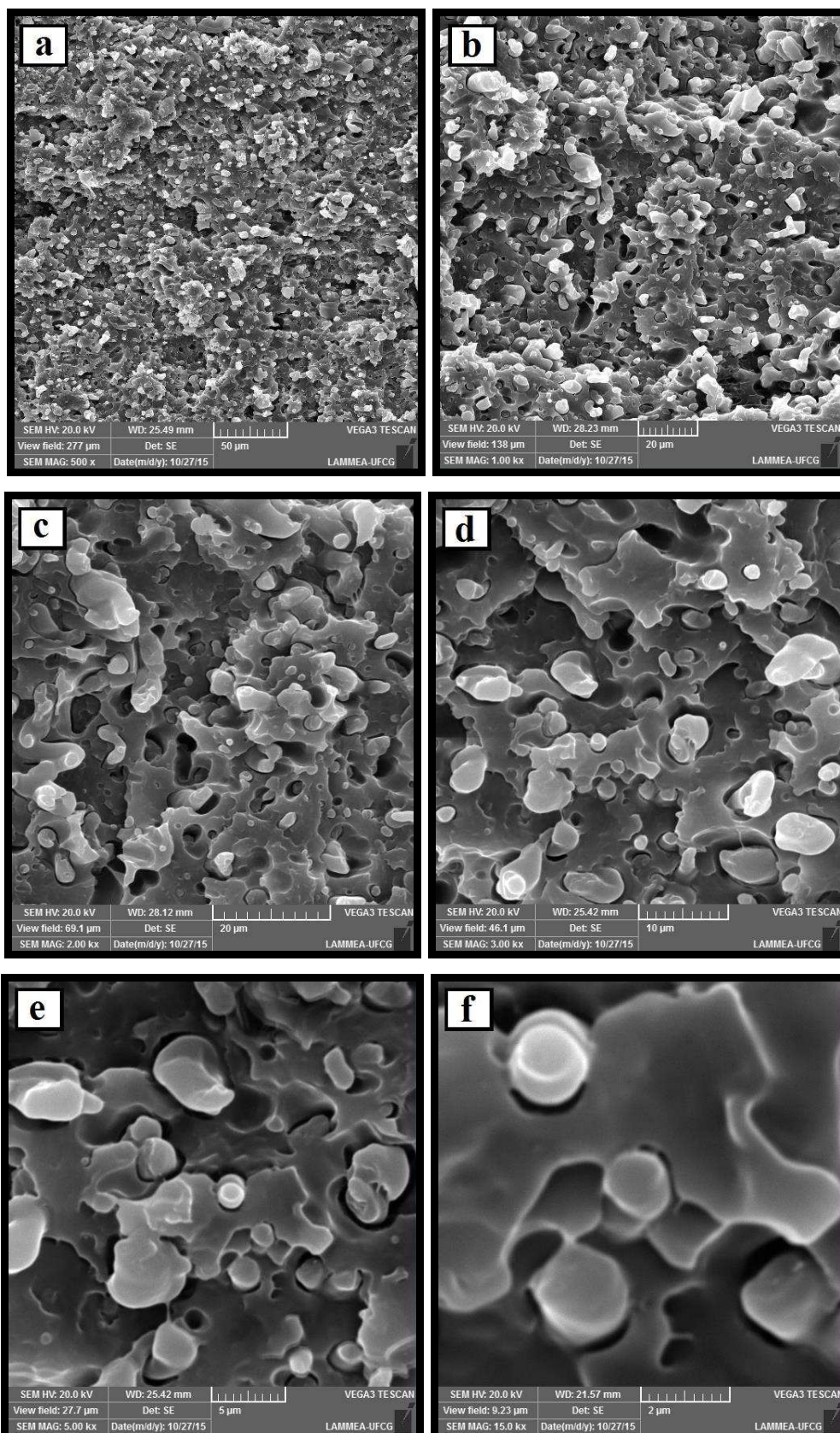
Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (95/05) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 5000x.



Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (90/10) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 10.0kx.



Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (85/15) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 10.0kx.



Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/SEBS (80/20) com aumentos de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000x, (d) 3000x, (e) 5000x e (f) 10.0kx.

ANEXO A – Ficha técnica do PLA

Ingeo™ Biopolymer 2003D



For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized, drying, to assure efficient and effective drying.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not

Ingeo™ Biopolymer 2003D



Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. Ingeo biopolymer is made of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria participate in this degradation process. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Ingeo biopolymer meets the requirements of these four standards with limitation of maximum thickness 3.2mm.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-fcn.html>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted

component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Commission Directive 2002/72/EC as amended by 2004/19/EC, 2005/79/EC, 2007/19/EC, 2008/39/EC, and 2009/975/EC. No SML's for the above referenced grade exist in Commission Directive 2002/72/EC or as amended by 2004/19/EC, 2005/79/EC, 2007/19/EC, 2008/39/EC, 2009/975/EC. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Directive 2002/72/EC, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with EU-Directive 2002/72/EC the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in EU-Directives 93/8/EEC (amending 82/711/EEC) and 85/572/EEC.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed

specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel

Ingeo™ Biopolymer 2003D



Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions.

Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

NatureWorks LLC
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

ANEXO B – Ficha técnica do SEBS



K0085 North America 8/1/2009	Kraton® G1726 M Polymer	Data Document
------------------------------------	-------------------------	---------------

Identifier : K085DDg09U

Description

Kraton G1726 M is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- Kraton G1726 M supplied as a dusted pellet

Kraton G1726 M is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

This data document covers all suffixes for this product. Suffixes designate dusting agent, color, and product form.

Sales Specifications				
Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Polystyrene Content	KM 03	%m	29.2 TO 31.6	b
Volatile Matter	KM 04	%m	<= 1.0	
Ash, S	BAM 908	%w	0.01 TO 0.20	e
Total Extractables	KM 05	%m	<= 1.0	
Antioxidant	KM 08	%m	0.03 TO 0.10	a
Melt Flow, 190C/2160g	ASTM D1238	g/10 min	15.00 TO 23.00	
Vis, Sol (Toluene) 25.0%w @25C	BAM 922	cP	140 TO 220	
a Non-staining phenolic antioxidant.				
b Measured on the polymer before hydrogenation.				
e Dusted with silica				

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)				
Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Tensile strength	ASTM D-412	psi	350	d
Diblock content	n/a		70	
Elongation at break	ASTM D-412	%	200	d
Specific gravity	ASTM D4025	gm/cc	0.91	
Hardness	ASTM 2240	Shore A (10s)	70	c
c Typical values on polymer compression molded at 300F.				
d Measured on films cast from a solution in toluene.				

Packaging

Kraton Polymers are available in a number of different package types. For information specific to this grade, please contact your local Kraton Polymers representative.

(R) KRATON and the KRATON logo are trademarks owned by the KRATON Polymers Group of Companies

End Use Requirements

If the finished article is intended for use in food contact and packaging applications, toys, or human contact areas, manufacturers of the final product should observe all relevant regulations. Some of these regulations require tests to be carried out on the final product, e.g. migration. These are the responsibility of the final product manufacturer.

Information on the food packaging clearances of individual products is available from Kraton Polymers.

Medical, Healthcare and Cosmetic Applications and Trademark Usage

Kraton Polymers products should not be used in any devices or materials intended for implantation in the human body as defined by the U.S. Food and Drug Administration under 21 CFR 812.3(d) and 21 CFR 860.3(d).

Kraton Polymers products may, in certain circumstances, be used in the following products or applications with prior written approval for each specific product or application:

- a. Cosmetics (exclusive of packaging or delivery applications).
- b. Drugs and other Pharmaceuticals (exclusive of packaging or delivery applications).

Kraton Polymers trade names, trademarks, logos or other similar identifying characteristics should not be used in the manufacture, sale, or promotion of cosmetics, drugs, and pharmaceutical products or other medical/healthcare applications or materials.

Kraton Polymers has no specific expertise in these markets and applications, and does not intend to perform testing, clinical studies or other investigations of the suitability of its products for specific applications.

Each customer or user of Kraton Polymers products is solely responsible for determining the suitability of the materials it selects for the intended purpose and acknowledges that it has not relied on any representations of Kraton Polymers regarding suitability for use in its intended cosmetics, drugs, pharmaceutical products or materials.

Please contact your Kraton Polymers Sales Representative for more details before using our products in these specific applications.

Safety and Handling Precautions

Read the Safety Data Sheet carefully and thoroughly before beginning any work. Additional information relating to the health, safety, storage, handling and processing of Kraton Polymers products can be found in "Health and Safety Aspects of Kraton D and Kraton G Polymers" (Document K0155), available from your local Sales Representative or the company website. Kraton Polymers also recommends that customers or users consult other sources of safety information, for example, the current edition of the "Code of Practice on the Toxicity and Safe Handling of Rubber Chemicals," British Rubber Manufacturers Association Limited.

Kraton Polymers products and compounds can accumulate electrostatic charges when rubbed, chafed or abraded. Processing and storage equipment for use with Kraton Polymers products should provide a means of dissipating any charges that may develop.

When processing Kraton Polymers products, maintain a fire watch if the material reaches 225°C (437°F) for Kraton IR and Kraton D (polymers and compounds), and 280°C (536°F) for Kraton G (polymers and compounds). The temperatures listed above are indicated only for safety reasons (risk of fire and product degradation) and are not necessarily recommended for processing. Degradation of the polymer (polymer breakdown) will start at lower temperatures depending on the specific processing conditions. Therefore, operating below these temperatures does not guarantee the absence of product degradation.

Kraton Polymers products (the neat resin or the base product) are high molecular weight polymers which are non-toxic and biologically inactive.

Warranty

The information contained in this publication is, to the best of Kraton Polymers' knowledge, true and accurate, but any recommendations or suggestions that may be made are without guarantee, since the conditions of use and storage are beyond Kraton Polymers' control. The customer understands that it shall make its own assessment to determine the suitability of a Kraton Polymers product for a particular purpose. Further, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any Kraton Polymers product in conflict with existing patents. All products purchased from or supplied by Kraton Polymers are subject to terms and conditions set out in the applicable contract, order acknowledgement and/or bill of lading. Kraton Polymers warrants only that its products will meet those specifications designated therein.

KRATON POLYMERS MAKES NO OTHER WARRANTY REGARDING ITS PRODUCT, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE; OR THAT THE USE OF SUCH INFORMATION OR KRATON POLYMERS PRODUCT WILL NOT INFRINGE ANY PATENT.

For further information:		In Asia Pacific	
USA Tel (toll free):	+1-800-4-Kraton (+1 800-457-2866)	Tel Japan	+81-3-3769-5990
USA Tel:	+1-281-504-4950	Hong Kong	+852-250-80-657
USA Fax:	+1-281-504-4953	Taiwan	+886-2-2545-1538
In Europe / Africa		China	+86-21-6289-6161
Europe Fax:	+44-(0)1244 405 949	South East Asia / India	+91-11-2923-0324
In South America		Australia	+61-41-937-5055
Fax:	+55-(0)19-3874-7275	Or contact your local Kraton Polymers Representative	
		Visit us at www.kraton.com	
		Email info@kraton.com	